# UEBER DIE STABILITAET TERNAERER STICKSTOFF-LIGAND-KUPFER(II)-SAUERSTOFF-LIGAND KOMPLEXE

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Peter Huber
aus Basel

Basel 1970

# UEBER DIE STABILITAET TERNAERER STICKSTOFF-LIGAND-KUPFER(II)-SAUERSTOFF-LIGAND KOMPLEXE

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Peter Huber
aus Basel

Basel 1970

Teningen/Baden 1970
Heinrich Blum – Offsetdruck

Genehmigt von der

Philosophisch - naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren

Basel, den 28. Mai 1970

Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsübersicht


| | | |
|---|---|---|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Zur Stabilität ternärer Komplexe | 4 |
| 3 | Problemstellung | 1o |
| 4 | Resultate | 13 |
| 4.1 | Brenzkatechinat-Kupfer(II)-Stickstoff-ligand-Komplexe | 13 |
| 4.2 | Adenosin-5'-monophosphat-Kupfer(II)-Stickstoffligand-Komplexe | 2o |
| 4.3 | Der Brenzkatechinat-Kupfer(II)-Histamin-Komplex | 24 |
| 5 | Diskussion | 27 |
| 6 | Experimentelles | 46 |
| 6.1 | Angewandte Auswertungs- und Berechnungsmethoden zur Bestimmung der auftretenden Gleichgewichte | 46 |
| 6.11 | pKa-Werte | 46 |
| 6.12 | Stabilitätskonstante $\log K^{Cu}_{CuL}$ | 47 |
| 6.13 | " $\log K^{CuL}_{CuL_2}$ | 47 |
| 6.14 | Ermittlung von $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | 48 |
| 6.15 | " " $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | 48 |
| 6.2 | Synthesen und Materialien | 49 |
| 6.21 | Synthese von 4-(2'-Pyridyl)-imidazol | 49 |

| | | |
|---|---|---|
| 6.22 | Synthese von 4-(Aminomethyl)-imidazol-dihydrochlorid | 51 |
| 6.23 | Synthese des Dihydrochlorids von α-Picolylamin | 51 |
| 6.24 | Restliche verwendete Materialien | 52 |
| 6.3 | Eigene Messungen | 52 |
| 6.31 | Apparaturen und deren Eichung | 52 |
| 6.33 | Die angewandten Titrationsbedingungen | 55 |
| 6.331 | System: Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-N-Ligand | 55 |
| 6.331.1 | Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Pyridylimidazol | 55 |
| 6.331.2 | " -$Cu^{2+}$-α-Picolylamin | 57 |
| 6.331.3 | " -$Cu^{2+}$-Aminomethyl-imidazol | 6o |
| 6.331.4 | " -$Cu^{2+}$-Aethylendiamin | 63 |
| 6.331.5 | " -$Cu^{2+}$-Histamin | 64 |
| 6.332. | System: Adenosin-5'-monophosphat-$Cu^{2+}$-N-Ligand | 68 |
| 6.332.1 | Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-Bipyridin | 68 |
| 6.332.2 | " -$Cu^{2+}$-Pyridyl-imidazol | 69 |
| 6.332.3 | " -$Cu^{2+}$-α-Picolylamin | 7o |
| 6.332.4 | " -$Cu^{2+}$-Aminomethyl-imidazol | 74 |
| 6.332.5 | " -$Cu^{2+}$-Aethylen-diamin | 78 |

| | | |
|---|---|---|
| 6.332.6 | Adenosinmonophosphat | 82 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 85 |
| 8 | Zusammenfassung | 88 |
| | Curriculum Vitae | 9o |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0046

# 1 Einleitung

Bei zahlreichen biochemischen Prozessen wurde festgestellt, dass die Aktivität von Enzymen von der Anwesenheit von Metallionen abhängt. Die Enzymmoleküle haben dabei die Aufgabe, die Aktivierungsenergien einer bestimmtem Reaktion zu erniedrigen.
Dies geschieht z.B. durch das für die Reaktion richtige sterisch Angeordnetwerden der Substratmoleküle durch Koordination an ein Metallion. Die Anlagerung der meist kleinen Substratmoleküle am aktiven Zentrum des Enzyms erfolgt dabei häufig mit Hilfe von Metallionen. Geht z.B. das Metallion zuerst eine Komplexbildung mit dem Enzym ein, und sättigt dieses die Koordinationssphäre des Metallions hierbei nicht vollständig ab, so vermag sich auch das Substratmolekül am gleichen Metallion anzulagern. Letzteres dient damit gleichsam als "Brücke" zwischen Enzym und Substrat. Diese "Brücke" übt allerdings auf die Liganden einen Einfluss aus, indem z.B. Polarisierungen oder sterische Aenderungen auftreten können, die die Reaktivität der Substrate erhöhen.

Solche aus Enzym, Metallion und Substrat gebildete ternäre oder gemischte Komplexe wurden von verschiedenen Autoren (1,2,3, u.a.) nachgewiesen.

Ternäre Komplexe sind allerdings nicht auf biochemische Prozesse beschränkt, sie können überall dort auftreten, wo verschiedene Liganden mit Metallionen gemischt werden, sowohl in Festkörpern (4), als auch

in Lösung, wie z.B. an einigen Beispielen aus der analytischen Chemie gezeigt werden kann:

Das von Fronaeus (5) vorgeschlagene Verfahren der Ligandverdrängung benötigt zwei verschieden stark koordinierende Liganden, um die Komplexbildungskonstanten von binären Komplexen zu bestimmen. Hierbei ist es unvermeidlich, dass ein gemischter Komplex berücksichtigt werden muss.

Weiterhin zeigten West et al. (6,7,8), dass Mikrokonzentrationen von Kupfer(I), Kupfer(II) und Cyanidionen sich in Lösung mittels ternärer Komplexe bestimmen lassen: Die ternären Komplexe dienen dabei zur direkten quantitativen Bestimmung von Kupfer(I) und Kupfer(II), da sie sich leicht extrahieren lassen und photometrisch gemessen werden können. Beim Endpunkt der Titration von $CN^-$ mit $AgNO_3$ unter Zusatz von 1,1o-Phenanthrolin und Brompyrrogallolrot als Indikatoren entsteht ebenfalls ein farbiger ternärer $Ag^+$-Komplex.

Zubkova und Koornienko (9) trugen Nickel(II) und Kupfer(II) in mit Aethylendiamin komplexierter Form auf Ionenaustauscher auf und stellten fest, dass die komplexierten Ionen am Ionenaustauscher besser haften als die nicht komplex gebundenen. Der Ionenaustauscher selbst dient dabei als zweiter Ligand in einem ternären Komplex.

Auch auf dem Gebiet der Gaschromatographie können ternäre Komplexe eingesetzt werden: Butts und Banks (1o) zeigen, dass ternäre Komplexe seltener Erden thermostabil sind und zur gaschromatographischen Trennung von letzteren herangezogen werden können.

Bei der Untersuchung der Kinetik der Hydrolyse von Diisopropyl-Fluorophosphat (DFP) zeigten Wagner-Jauregg et al. (11), dass $Cu^{2+}$-Bipyridin-(1:1)-Komplex ein ausgezeichneter Katalysator, der (1:2)-Komplex dagegen inaktiv ist: die freien Koordinationsstellen im (1:1)-Komplex ermöglichen die Bildung eines ternären Komplexes, den man als für die Reaktion unentbehrlich bezeichnen muss.

Aus allen diesen und anderen (12,13,14) Arbeiten kann man eine Tatsache herauslesen:

Ternäre Komplexe weisen gegenüber den binären in vielen Fällen eine erstaunliche Stabilität auf.

Es drängen sich deshalb vorerst einige allgemeinere Betrachtungen über die Stabilität ternärer Komplexe auf.

## 2 Zur Stabilität ternärer Komplexe

In Wasser liegen Metallionen bekanntlich in hydratisiertem Zustand vor. Andere Liganden, die in die Koordinationssphäre des Metallions eingebaut werden sollen, müssen deshalb Wassermoleküle verdrängen, d.h. sie müssen eine grössere Koordinationsfähigkeit als Wasser besitzen. Ist es nun einem Liganden gelungen sich anzulagern, sind aber daneben immer noch Wassermoleküle koordiniert, so haben wir es im Prinzip mit einem Spezialfall ternärer Komplexe zu tun.

Im folgenden wollen wir Metallionen, die hydratisiert vorliegen, als"freie Metallionen" und solche, die mit anderen Liganden als Wasser koordiniert sind, als "besetzt" betrachten.

Dementsprechend ist ein Metallion mit der Koordinationszahl 4, das einen zweizähnigen Liganden koordiniert halb, ein solches mit zwei zweizähnigen Liganden vollständig besetzt.

Durch Koordination eines zweizähnigen Liganden an ein Metallion mit KZ=4 wird der Komplex MeL gebildet (Gleichgewicht [1]); die Anlagerung eines zweiten zweizähnigen Liganden an MeL ergibt $MeL_2$ (Gleichgewicht [2]):

$$Me + L \rightleftharpoons MeL \qquad K^{Me}_{MeL} = \frac{[MeL]}{[Me][L]} \qquad [1]$$

$$MeL + L \rightleftharpoons MeL_2 \qquad K^{MeL}_{MeL_2} = \frac{[MeL_2]}{[MeL][L]} \quad [2]$$

Dabei gilt im allgemeinen $K^{Me}_{MeL} > K^{MeL}_{MeL_2}$ (15), d.h. die Differenz der Logarithmen dieser beiden Grössen erhält einen negativen Wert:

$$\Delta' \log K = \log K^{MeL}_{MeL_2} - \log K^{Me}_{MeL} \quad [3]$$

In einer Lösung, die neben dem Liganden L auch einen Liganden X enthält, ist auch die Bildung eines gemischten Komplexes zu erwarten. Nimmt man an, dass X und L unterschiedliche Basizitäten aufweisen, so kann z.B. angenommen werden, dass bei tiefen pH-Werten zunächst eine Komplexspezies MeX gebildet wird, an die sich dann bei höherem pH der Ligand L anlagert.
Der letztere Schritt lässt sich dann durch die Gleichung

$$MeX + L \rightleftharpoons MeXL \qquad K^{MeX}_{MeXL} = \frac{[MeXL]}{[MeX][L]} \quad [4]$$

ausdrücken.
Setzt man in Gleichung [4] für MeX die Spezies MeL ein, so sieht man, dass sich die Gleichung [2] ergibt. Dementsprechend kann $\log K^{MeL}_{MeL_2}$ in Gleichung [3] durch $\log K^{MeX}_{MeXL}$ aus Gleichung [4] ersetzt werden:

$$\Delta \log K = \log K^{MeX}_{MeXL} - \log K^{Me}_{MeL} \quad [5]$$

Koordiniert dagegen der Ligand L vor X, so wandelt sich Gleichung [4] um in:

$$MeL + X \rightleftharpoons MeLX \qquad K^{MeL}_{MeLX} = \frac{[MeLX]}{[MeL][X]} \quad [6]$$

Die beiden beschriebenen Fälle können in einem einzigen Gleichgewichtsschema dargestellt werden (vgl. (12)):

$$\begin{array}{ccccc} Me + X + L & & \xrightleftharpoons{K^{Me}_{MeX}} & & MeX + L \\ \Big\| K^{Me}_{MeL} & & & & \Big\| K^{MeX}_{MeXL} \\ MeL + X & & \xrightleftharpoons{K^{MeL}_{MeLX}} & & MeXL \end{array} \quad [7]$$

Drei der vier im Schema [7] vorkommenden Konstanten sind unabhängig und die vierte lässt sich nach Gleichung [8] bestimmen:

$$\log K^{MeL}_{MeLX} = \log K^{MeX}_{MeXL} + \log K^{Me}_{MeX} - \log K^{Me}_{MeL} \quad [8]$$

Entsprechend dem vorher Gesagten ergibt sich die Gleichung [9]:

$$\begin{aligned} \Delta \log K &= \log K^{MeX}_{MeXL} - \log K^{Me}_{MeL} \\ &= \log K^{MeL}_{MeLX} - \log K^{Me}_{MeX} \end{aligned} \quad [9]$$

Nach den Gleichungen [7] und [9] spielt es für den

Wert von $\Delta \log K$ keine Rolle, welcher Ligand, X oder L, zuerst am Metallion angelagert wird.

Ist X ein vierzähniger Ligand und die Koordinationszahl des Metallions 4, so wird $K^{MeX}_{MeXL}$ klein sein; die Anlagerung von L an MeX ist deutlich benachteiligt gegenüber derjenigen an das freie Metallion Me, weil der Ligand L mindestens einen Teil des Liganden X, der die Koordinationssphäre des Metallions vollständig einnimmt, verdrängen muss.

Sind dagegen X und L zweizähnige Liganden, so erhöht sich die Chance, dass ein gemischter Komplex gebildet wird. Erwartungsgemäss sollte jedoch der Wert für $K^{MeX}_{MeXL}$ kleiner als derjenige von $K^{Me}_{MeL}$ sein.
In den Beispielen der Gleichgewichte [1o] - [13] ist die Komplexbildung zwischen Aethylendiamin (En) mit freiem Kupfer(II) [1o], mit $Cu^{2+}$-Aethylendiamin [11], mit $Cu^{2+}$-Aethylendiamintetraacetat [12] und mit $Cu^{2+}$-2,2'-Bipyridin [13] dargestellt.
Eine Gegenüberstellung der Werte für $\log K^{Cu(En)}_{Cu(En)_2}$ (Gleichgewicht [11]) und für $\log K^{Cu(EDTA)}_{Cu(EDTA)(En)}$ (Gleichgewicht [12]) zeigt, dass die Stabilität des gemischten Komplexes (EDTA)-$Cu^{2+}$-(En) tatsächlich deutlich geringer ist, als diejenige des $Cu^{2+}$-(En)-(1:2)-Komplexes.
Dies kommt auch in den angeführten Stabilitätsdifferenzen zwischen den Gleichgewichten [11] und [1o], sowie den Gleichgewichten [12] und [1o] zum Ausdruck.
Was jedoch erstaunt, ist die Tatsache, dass die

Stabilität des gemischten, ternären Komplexes (Bipy)-$Cu^{2+}$-(En) (vgl. [13]) derjenigen des $Cu^{2+}$-(En)-(1:2)-Komplexes (vgl. [11]) gleich ist.

$$Cu + En \rightleftharpoons CuEn \qquad \log K^{Cu}_{Cu(En)} = 10.44 \quad (16)\ [10]$$

$$CuEn + En \rightleftharpoons Cu(En)_2 \qquad \log K^{Cu(En)}_{Cu(En)_2} = 9.16 \quad (16)\ [11]$$

$$CuEDTA + En \rightleftharpoons Cu(EDTA)(En) \qquad \log K^{Cu(EDTA)}_{Cu(EDTA)(En)} = 3.29 \quad (17)\ [12]$$

$$CuBipy + En \rightleftharpoons Cu(Bipy)(En) \qquad \log K^{Cu(Bipy)}_{Cu(Bipy)(En)} = 9.15 \quad (18)\ [13]$$

Die Differenzen $\Delta \log K$ – entsprechend Gleichung [9] – betragen zwischen den Gleichgewichten

[11] und [10] = - 1.28 ,
[12] " [10] = - 7.15
[13] " [10] = - 1.29

Neben $\Delta \log K$, welches ein Mass dafür ist, inwieweit die Koordinationsfähigkeit des zweiten Liganden durch die Koordination des ersten Liganden vermindert, resp. vermehrt wird, eignet sich auch die Grösse $\log X$ zur Definition der Bildungstendenz von gemischten Komplexen: De Witt und Watters (19) und Kida (14) untersuchten das "Disproportionierungsgleichgewicht":

$$MeX_2 + MeL_2 \longleftrightarrow 2\ MeXL \qquad [14]$$

das mit der Massenwirkungsgleichung [15] beschrieben werden kann:

$$X = \frac{[MeXL]^2}{[MeX_2][MeL_2]} = \frac{(\beta^{Me}_{MeXL})^2}{\beta^{Me}_{MeX_2} \cdot \beta^{Me}_{MeL_2}} \qquad [15]$$

hierbei bedeuten:

$$\beta^{Me}_{MeXL} = [MeXL] / [Me][X][L] \qquad [16]$$

$$\beta^{Me}_{MeX_2} = [MeX_2] / [Me][X]^2 \qquad [17]$$

$$\beta^{Me}_{MeL_2} = [MeL_2] / [Me][L]^2 \qquad [18]$$

In logarithmischer Schreibweise gilt für X:

$$\log X = 2 \log \beta^{Me}_{MeXL} - (\log \beta^{Me}_{MeX_2} + \log \beta^{Me}_{MeL_2}) \qquad [19]$$

Für log X ist nach rein statistischen Ueberlegungen, wie von De Witt und Watters (19) und Kida (14) gezeigt wurde, ein Wert von o.6 zu erwarten.
Die gefundenen Werte sind aber häufig grösser (16,2o,21).

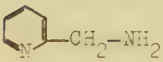
## 3 Problemstellung

Bei Untersuchungen über die Anlagerung von Liganden mit Sauerstoffatomen als Elektronendonatoren an binäre $Cu^{2+}$-Bipyridin-Komplexe fanden L'Heureux und Martell (22), sowie Griesser und Sigel (18) sehr stark positive $\Delta$ log K-Werte, sowie log X-Werte, die mehrere logarithmische Einheiten über dem statistischen Wert von o.6 lagen. So wurde z.B. für $Cu^{2+}$-Bipyridin-Brenzkatechinat $\Delta$ log K zu +o.4 und log X zu 6.15 (18) bestimmt. Im Gegensatz dazu ergibt sich aus den von Schaap und McMasters (23) angegebenen Daten für den ternären $Cu^{2+}$-Komplex mit den Liganden Aethylendiamin und Oxalat $\Delta$ log K zu -1.1 und log X zu 1.3 .
Die erwähnten Werte von $\Delta$ log K und log X zeigen, dass offensichtlich die Natur der am ternären Komplex beteiligten Liganden eine wesentliche Rolle spielt: Bipyridin und Brenzkatechinat sind Liganden mit ausgeprägtem aromatischem, Aethylendiamin und Oxalat dagegen mit ausgeprägtem aliphatischem Charakter.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, mittels potentiometrischer Titrationen die Stabilitätskonstanten von weiteren ternären Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Sauerstoffligand-Komplexen zu untersuchen.
Als Liganden mit Stickstoffatomen als Elektronendonatoren wählten wir:

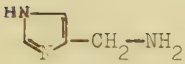
4-(2'-Pyridyl)-imidazol

(PyIm)



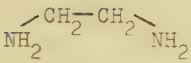
α-Picolylamin

(PicA)



4-(Aminomethyl)-imidazol

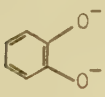
(AMI)



Aethylendiamin

(En)

Als Liganden mit Sauerstoffatomen als Elektronendonatoren verwendeten wir:



Brenzkatechinat

(Pyr)

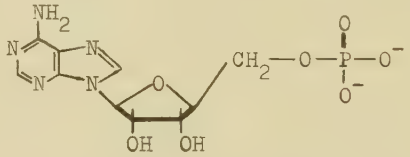
Die Daten für das System mit

2,2'-Bipyridin

(Bipy)

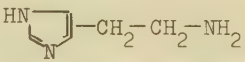
als Stickstoffliganden im ternären Komplex (Bipy)-$Cu^{2+}$-

(Pyr) wurden zum Vergleich aus der Literatur (18) übernommen.
Auf Grund dieser Reihe von Stickstoffliganden konnte gezeigt werden, wie strukturelle Aenderungen im Stickstoffliganden d.h. in diesem Falle Aenderungen von extrem "aromatisch" bis zu extrem "aliphatisch", sich auf die Stabilität von ternären Komplexen auswirken. Die Auswirkungen dieser Strukturänderungen auf die Stabilität ternärer $Cu^{2+}$-Komplexe mit dem biochemisch wichtigen Adenosin-5'-monophosphat (AMP)



anstelle von Brenzkatechinat wurden ebenfalls untersucht.

Um den Einfluss der Grösse des Chelatringes auf die Stabilität eines ternären $Cu^{2+}$-Komplexes zu ermitteln, bestimmten wir zusätzlich die Stabilität des ternären Komplexes mit dem biochemisch ebenfalls interessanten Histamin (Hist)



das mit $Cu^{2+}$ einen 6-gliedrigen Chelatring bildet, und verglichen die Stabilität dieses ternären Komplexes mit derjenigen von AMI-$Cu^{2+}$-Pyr, in dem Aminomethylimidazol mit $Cu^{2+}$ einen 5-gliedrigen Chelatring bildet.

# 4 Resultate

## 4.1 Brenzkatechinat-Kupfer(II)-Stickstoffligand-Komplexe

Die nachfolgend aufgeführten Werte für log $K^{Cu}_{CuL}$ und log $K^{CuL}_{CuLX}$ und die daran gekoppelten Konstanten, wie z.B. log $\beta^{Cu}_{CuLX}$, wurden ohne Berücksichtigung von Hydroxykomplexen berechnet, da die mit der Bildung der binären und ternären Komplexe verbundene Freisetzung der Protonen, deren Konzentration zur Berechnung von Stabilitätskonstanten herangezogen wird, bei allen von uns untersuchten Systemen unterhalb pH ca. 6.5 erfolgte und in diesem Bereich, unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen, die Hydrolyse vernachlässigbar ist, wie Vergleichstitrationen von $HClO_4$ und $Cu^{2+}$ mit und ohne Ligand zeigten.

Zur Berechnung der Konstanten log $K^{Cu}_{CuL}$, log $\beta^{Cu}_{CuLX}$ und log X ist die Kenntnis von log $K^{CuL}_{CuL_2}$ unerlässlich. Diese Konstante kann durch Titration von Kupfer(II) in Gegenwart eines mehr oder weniger grossen Ueberschusses an Ligand erhalten werden.

In Tabelle 1 sind die Aciditätskonstanten der Liganden Bipyridin, Pyridylimidazol, Picolylamin, Aminomethylimidazol, Aethylendiamin und Brenzkatechin aufgeführt. Mitangegeben sind die Werte der Stabilitätskonstanten der entsprechenden (1:1)- und (1:2)-$Cu^{2+}$-Ligand-Komplexe, sowie die Bruttobildungskonstante log $\beta^{Cu}_{CuL_2}$.

Tabelle 1:

Aciditätskonstanten der Liganden und Stabilitätskonstanten der binären Kupfer(II)-Komplexe

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C)

| Ligand | $pK^{H}_{H_2L}$ | $pK^{H}_{HL}$ | log $K^{Cu}_{CuL}$ | log $K^{CuL}_{CuL_2}$ | log $\beta^{Cu}_{CuL_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Bipy(24) | -o.2[44)] | 4.49 | 8.oo | 5.6o | 13.6o |
| PyIm(25) | 1.33 | 5.49 | 8.76 | 6.4o | 15.16 |
| PicA | 2.o5±o.o2 | 8.7o±o.o1 | 9.72±o.o3 | 7.75 | 17.47 |
| AMI | 4.73±o.o2 | 9.35±o.o1 | 9.22±o.o4 | 7.95 | 17.17 |
| En[a)] | 7.1o±o.o3 | 9.89±o.o3 | 1o.44±o.o6 | 9.16 | 19.6o |
| Pyr[a)] | 9.32±o.o3 | 13.oo[b)] | 13.96±o.o2 | 11.o7 | 25.o3 |

a) Ueber diese Systeme haben wir kürzlich berichtet, vgl. (16)
b) vgl. (26,27)

Aus den Abständen der Titrationskurven der Gemische $HClO_4$ einerseits und $HClO_4$, $Cu^{2+}$, N-Ligand und O-Ligand anderseits lassen sich die Werte für $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ [1)] (Tabelle 2, Kolonne I) errechnen.
Dies geschieht unter Berücksichtigung der Partikel:

$H_2(N-L)$, $H(N-L)$, $(N-L)$, $H_2(O-L)$, $H(O-L)$, $(O-L)$,

$Cu$, $Cu(N-L)$, $Cu(N-L)_2$ , $Cu(O-L)$, $Cu(O-L)_2$ , $Cu(N-L)(O-L)$.

Weiterhin sind in Tabelle 2 (Kolonne II) die Werte für $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ zu finden, die nach der Gleichung

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} = \log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)} - \log K^{Cu}_{Cu(N-L)} \quad [20]$$

berechnet wurden.
Die Anlagerung des Stickstoffliganden an den binären Sauerstoffligand-$Cu^{2+}$-Komplex wird mit

$$\log K^{Cu(O-L)}_{Cu(O-L)(N-L)} = \log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)} - \log K^{Cu}_{Cu(O-L)} \quad [21]$$

beschrieben und ist in Tabelle 2 (Kolonne III) aufgeführt. Der Tabelle 2 sind die Werte für log X eingegliedert (Kolonne IV). Log X errechnet sich nach:

$$\log X = 2 \log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)} - \log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)_2} - \log \beta^{Cu}_{Cu(O-L)_2} \quad [22]$$

---

1) Zur besseren Kennzeichnung werden im folgenden die Stickstoffliganden abgekürzt mit: <u>(N-L)</u> , die Sauerstoffliganden mit: <u>(O-L)</u> .

Tabelle 2:

Stabilitätskonstanten ternärer Stickstoffligand-Kupfer(II)-Brenzkatechinat-Komplexe, sowie die zugehörigen log X- und $\Delta$ log K-Werte

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C)

| | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| N-Ligand | $\log\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | $\log K^{Cu(O-L)}_{Cu(O-L)(N-L)}$ | log X | $\Delta$ log K |
| Bipy (18) | 22.39 | 14.39 | 8.43 | 6.15 | + o.43 |
| PyIm | 22.83±o.o3 | 14.o7 | 8.87 | 5.47 | + o.11 |
| PicA | 23.57±o.o4 | 13.85 | 9.61 | 4.64 | - o.11 |
| AMI | 22.83±o.o4 | 13.61 | 8.87 | 3.46 | - o.35 |
| En[a)] | 23.64±o.o3 | 13.2o | 9.68 | 2.65 | - o.76 |

a) Wir berichteten darüber, vgl. (16)

In Kolonne V der Tabelle 2 sind die nach der Gleichung

$$\Delta \log K = \log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} - \log K^{Cu}_{Cu(O-L)} \qquad [23]$$

berechneten Werte für $\Delta \log K$ angegeben (vgl. auch Gleichung [9] ).

Die Stabilitäten der Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Sauerstoffligand-Komplexe, ausgedrückt durch log X, folgen der Reihe Bipyridin > Pyridylimidazol > Picolylamin > Aminomethylimidazol > Aethylendiamin; parallel dazu verläuft die Reihe der Werte von $\Delta \log K$ von positiven Werten (Bipy-$Cu^{2+}$-Pyr: +o.43) zu negativen (En-$Cu^{2+}$-Pyr: -o.76). Beide Zahlenreihen demonstrieren eindrücklich den Einfluss des Stickstoffliganden auf die Stabilität ternärer Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Sauerstoffligand-Komplexe.

Im stark sauren pH-Bereich reagieren die stark aromatischen Liganden Bipyridin und Pyridylimidazol nicht mit den im Ueberschuss vorhandenen Protonen, sondern hauptsächlich mit den hinzugefügten Metallionen (24).
Dies bedeutet, dass die Titrationskurve eines Gemischs von $HClO_4$ mit $Cu^{2+}$ identisch verläuft wie diejenige eines Gemischs, das zusätzlich einen der genannten Liganden enthält. Damit ist die Möglichkeit gegeben, einer Berechnung der Stabilitätskonstanten $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$, die unter Verwendung aller möglichen Partikel erfolgt, eine solche gegenüberzustellen, die nur die Partikel

$H_2$(O-L), H(O-L), (O-L), Cu(N-L) und Cu(N-L)(O-L) berücksichtigt, denn nun kann unter der Annahme $[Cu(N-L)] = [Cu^{2+}]_t$ gerechnet werden.

Für die restlichen untersuchten Liganden, nämlich Picolylamin, Aminomethylimidazol, Aethylendiamin stimmt diese Annahme annähernd.

In Tabelle 3 werden die so erhaltenen Werte für $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ (Kolonne I) aufgeführt. In derselben Tabelle (Kolonne II) sind die schon in Tabelle 2 angegebenen Werte zu Vergleichszwecken nochmals gegenübergestellt.

Tabelle 3:

Stabilitätskonstanten ternärer Stickstoffligand-Kupfer(II)-Brenzkatechinat-Komplexe, berechnet unter Vernachlässigung gewisser Partikel (Kol. I) und unter Einbeziehung aller möglichen Partikel (Kol. II)(vgl. Text).

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C)

| | I | II |
|---|---|---|
| N-Ligand | $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ |
| Bipy (18) | 14.35 ± o.o3 | 14.39 |
| PyIm | 13.98 ± o.o4 | 14.o7 |
| PicA | 13.76 ± o.o3 | 13.85 |
| AMI | 13.55 ± o.o8 | 13.61 |
| En | 13.23 ± o.o8 | 13.2o |

## 4.2 Adenosin-5'-monophosphat-Kupfer(II)-Stickstoff-ligand-Komplexe

Um zu beurteilen, ob die im vorigen Abschnitt gefundene Reihenfolge der Stabilitäten der Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat-Komplexe auch für andere Sauerstoffliganden gilt, untersuchten wir auch das biochemisch interessante Adenosin-5'-monophosphat.

Zur Verhinderung vorzeitiger Niederschlagsbildung bei einzelnen Systemen wurde in einem Gemisch von Wasser mit 1o% Dioxan gearbeitet.
Eine Neubestimmung der Aciditätskonstanten, sowie der Stabilitätskonstanten unter den obigen Bedingungen wurde deshalb für die Liganden Picolylamin, Aminomethylimidazol und Aethylendiamin notwendig (vgl. Tabelle 4). Die Konstanten gemessen in wässrigem Dioxan (Tabelle 4) differieren allerdings nicht sehr stark von den in Wasser gemessenen (Tabelle 1).

Für die Liganden Bipyridin und Pyridylimidazol wurde eine Neubestimmung unterlassen, da bei diesen Liganden die Berechnung unter der Annahme der vollständigen Ausbildung der binären Komplexe vor Beginn der ternären durchgeführt werden konnten (vgl. auch 4.1 und Tabelle 3) d.h. auch in 1o% Dioxan/Wasser deckten sich die Titrationskurven von $HClO_4$, $HClO_4$ und $Cu^{2+}$ und $HClO_4/Cu^{2+}$/N-Ligand völlig, weshalb bei der Auswertung eine Bezugnahme zwischen den Titrationskurven von $HClO_4/Cu^{2+}$/N-Ligand und $HClO_4/Cu^{2+}$/N-Ligand/O-Ligand gestattet ist.

Tabelle 4:

Aciditätskonstanten der Liganden und Stabilitätskonstanten der binären Kupfer(II)-Komplexe, gemessen in 1o% Dioxan/$H_2O$

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C)

| Ligand | $pK^H_{H_2L}$ | $pK^H_{HL}$ | log $K^{Cu}_{CuL}$ | log $K^{CuL}_{CuL_2}$ | log $\beta^{Cu}_{CuL_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PicA | 2.oo ± o.o1 | 8.76 ± o.o1 | 9.6o ± o.o1 | 7.84 | 17.44 |
| AMI | 4.63 ± o.o1 | 9.41 ± o.o1 | 9.22 ± o.o1 | 8.oo | 17.22 |
| En | 7.o8 ± o.o1 | 9.95 ± o.o1 | 1o.65 ± o.o1 | 9.22 | 19.87 |
| AMP*) | 3.71 ± o.o1 | 6.48 ± o.o1 | 3.39 ± o.o1 | - | - |

*) Die Werte für $pK^H_{HAMP}$ und für log $K^{Cu}_{CuAMP}$ liegen etwas höher, als die in (13) angegebenen.

Tabelle 5 enthält die Werte für log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(AMP)}$ und $\Delta$ log K sämtlicher untersuchter Stickstoffligand-Kupfer(II)-AMP-Komplexe.
Ihre Bestimmung erfolgte für Bipyridin und Pyridylimidazol unter der Annahme, dass Adenosin-5'-monophosphat an den vollständig ausgebildeten binären Komplex $Cu^{2+}$-N-Ligand-(1:1) koordiniert wird.
Für Aminomethylimidazol und Aethylendiamin war ein solches Vorgehen unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht erlaubt; es musste deshalb der "Umweg" über die Bestimmung von log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(AMP)}$ (unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel) begangen werden. Die angeführten Werte für log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(AMP)}$ errechneten sich deshalb nach Gleichung [2o].
Die Konstanten für das System PicA-$Cu^{2+}$-AMP wurden nach beiden Methoden (Einbeziehung aller möglichen Partikel und Annahme der vollständigen Ausbildung des binären Komplexes $Cu^{2+}$-PicA-(1:1) )berechnet. Beide Werte stimmten sehr gut überein.

Die $\Delta$ log K-Werte der Tabelle 5 – errechnet nach Gleichung [23] – folgen wiederum der Reihe: Bipyridin > Pyridylimidazol > Picolylamin > Aminomethylimidazol > Aethylendiamin.

In beiden Versuchsreihen, sowohl mit Brenzkatechinat als auch mit Adenosinmonophosphat, zeigen die ternären Komplexe mit Bipyridin und Pyridylimidazol positive $\Delta$ logK-Werte, was bedeutet, dass die Sauerstoffliganden sich vorzugsweise an die binären Kupfer(II)-N-Ligand-Komplexe anlagern, während für Aminomethylimidazol und

Tabelle 5:

Stabilitätskonstanten der ternären Stickstoffligand-Kupfer(II)-Adenosin-5'-monophosphat-Komplexe, sowie die dazugehörigen $\Delta$log K-Werte

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C)

| N-Ligand | log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | $\Delta$ log K |
|---|---|---|---|
| Bipy | - | 3.92 ± o.o1 | + o.53 |
| PyIm | - | 3.59 ± o.o1 | + o.2o |
| PicA | 13.o3 ± o.o1 | 3.43[a)]<br>3.38 ± o.o2[b)] | + o.o4 |
| AMI | 12.26 ± o.o2 | 3.o4 | - o.35 |
| En | 13.59 ± o.o2 | 2.95 | - o.44 |

a) Berechnet über log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$

b) Berechnet unter Annahme der vollständigen Ausbildung des binären $Cu^{2+}$ - PicA-Komplexes

Aethylendiamin negative $\Delta$ log K gefunden werden.

## 4.3 Der Brenzkatechinat-Kupfer(II)-Histamin-Komplex

Nachdem, wie in den vorigen Abschnitten gezeigt wurde, eine Abhängigkeit der Stabilität ternärer Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Sauerstoffligand-Komplexe von der Aromatizität des Stickstoffliganden besteht, war es von Interesse, auch den Einfluss der Länge der Seitenkette zu studieren. Durch die Verlängerung der Seitenkette im Molekül von Aminomethylimidazol um eine Methylengruppe ergibt sich Histamin. Diese Verlängerung bedingt eine Vergrösserung des zwischen Aminomethylimidazol und einem Metallion gebildeten Chelatringes, von einem 5- auf einen 6-gliedrigen.

Tabelle 6 enthält die zur Berechnung von $\log \beta^{Cu}_{Cu(Hist)(Pyr)}$ notwendigen Konstanten, d.h. pKa-Werte und die Stabilitätskonstanten der (1:1)- und (1:2)-Komplexe von Histamin mit Kupfer(II).

Tabelle 7 zeigt neben den Stabilitätskonstanten des ternären Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Histamin-Komplexes und den zugehörigen log X- und $\Delta$ log K-Werten auch diejenigen für das System Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Aminomethylimidazol zum Vergleich. Letztere sind der Tabelle 2 entnommen.

Aus den Werten für log X in Tabelle 7 ersieht man eine leichte Zunahme der Stabilität ternärer Komplexe durch die Aenderung der Ringgrösse von einem 5- auf einen 6-gliedrigen Chelatring.

Um endgültige Schlüsse über den Einfluss der Ringgrösse in Chelaten auf die Stabilität ternärer Komplexe ziehen zu können, sind allerdings noch weitere Experimente notwendig.

Tabelle 6:

pKa-Werte und Stabilitätskonstanten der binären Kupfer(II)-Histamin-Komplexe [a]

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C)

| $pK^{H}_{H_2L}$ | $pK^{H}_{HL}$ | log $K^{Cu}_{CuL}$ | log $K^{CuL}_{CuL_2}$ | log $\beta^{Cu}_{CuL_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6.14±o.o1 | 9.92±o.o2 | 9.67±o.o2 | 6.74 | 16.41 |

a) Ueber dieses System haben wir kürzlich berichtet, vgl. (16)

Tabelle 7:

Stabilitätskonstanten ternärer Brenzkatechinat-Kupfer(II)-Histamin- und Brenzkatechinat-Kupfer(II)-Aminomethylimidazol-Komplexe, sowie die zugehörigen log X- und Δ log K-Werte

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C)

| N-Ligand | $\log\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ | $\log K^{Cu(O-L)}_{Cu(O-L)(N-L)}$ | log X | Δ log K |
|---|---|---|---|---|---|
| Hist[a)] | 23.15 ± o.o6 | 13.48[c)] | 9.19 | 4.86 | - o.48 |
| AMI[b)] | 22.83 ± o.o9 | 13.61 | 8.87 | 3.46 | - o.35 |

a) Wir berichteten kürzlich darüber (16)

b) Diese Werte sind der Tabelle 2 entnommen

c) Unter der Annahme, dass der $Cu^{2+}$-Hist-(1:1)-Komplex vor der Reaktion mit Pyr bereits vollständig ausgebildet ist, ergibt sich $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} = 13.43 \pm o.o5$

## 5 Diskussion

Dem Kupfer(II)-Ion wird – als Folge des Jahn-Teller-Effektes – eine quadratisch-planare bezw. eine verzerrte oktaedrische Struktur zugeschrieben (28,29,3o).
Die Koordinationszahl 4 für das Kupfer(II)-Ion konnte anhand unserer Titrationen bestätigt werden; so wurden pro Kupfer(II)-Ion unter unseren Titrationsbedingungen nie mehr als zwei zweizähnige Ligandmoleküle koordiniert.

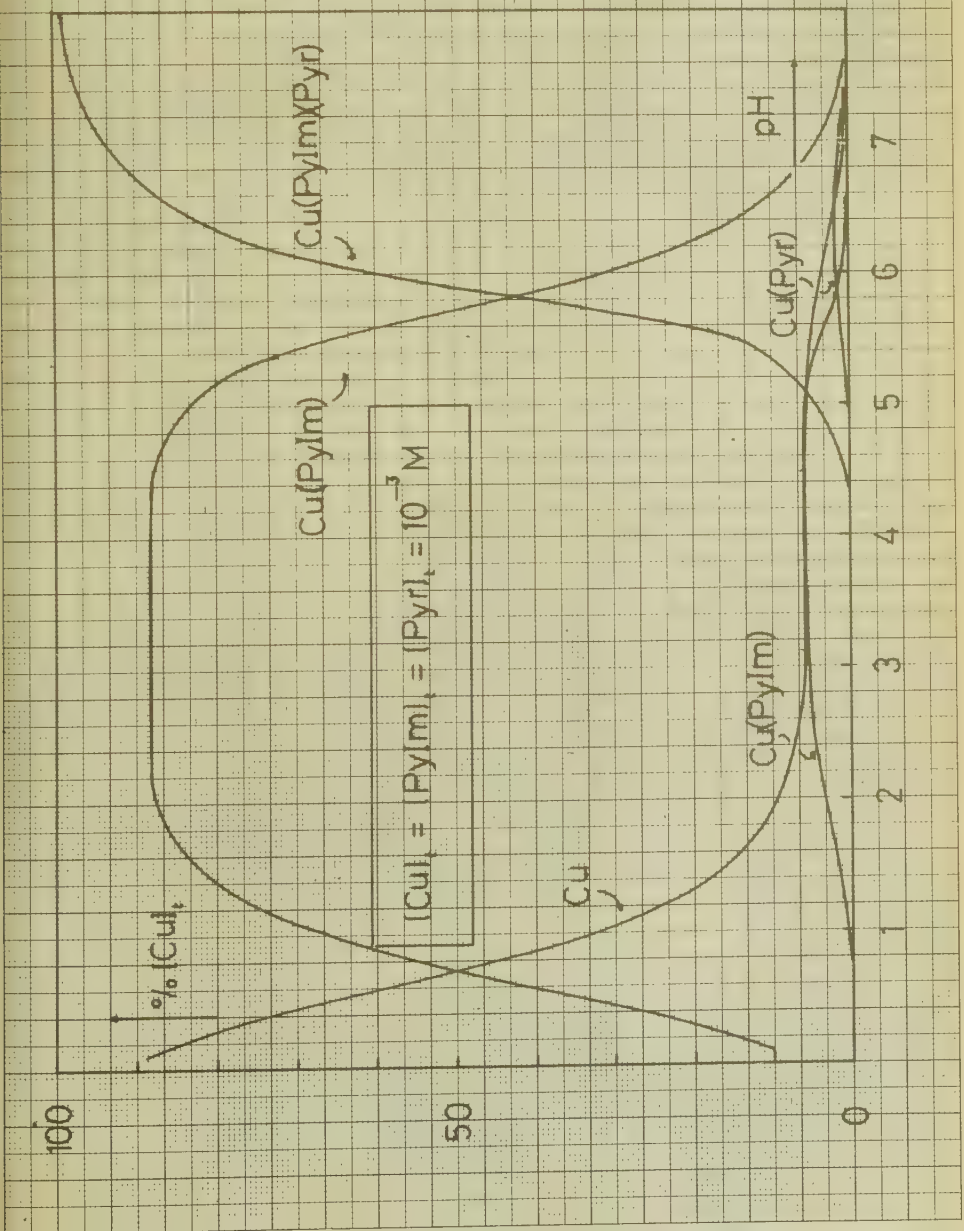
In den Figuren 1 - 5 ist die Verteilung der Komplexspezies des Systems Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Stickstoffligand in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. So kann gezeigt werden, wie in allen untersuchten Fällen der %-Gehalt des (1:1)-Komplexes von $Cu^{2+}$-N-Ligand scharf ansteigt, um dann über einen bestimmten pH-Bereich konstant zu bleiben (Bipy-$Cu^{2+}$-Pyr, PyIm-$Cu^{2+}$-Pyr) oder aber sofort nach Erreichen des Scheitelpunktes der Verteilungskurve wieder abzufallen ($Cu^{2+}$-Pyr mit PicA, AMI oder En). An dieser Stelle in der pH-Skala beginnt dann die Bildung des ternären Komplexes. Die Schnittpunkte der Verteilungskurven von binärem $Cu^{2+}$-Stickstoffligand-Komplex und ternärem Komplex liegen für alle in den Figuren 1 - 5 dargestellten Partikelverteilungen im pH-Bereich von ca. 5.6 bis ca. 6.1 .

FIGUR 1

System: Bipyridin-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat. Partikelverteilung

FIGUR 2

System: Pyridylimidazol-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat. Partikelverteilung

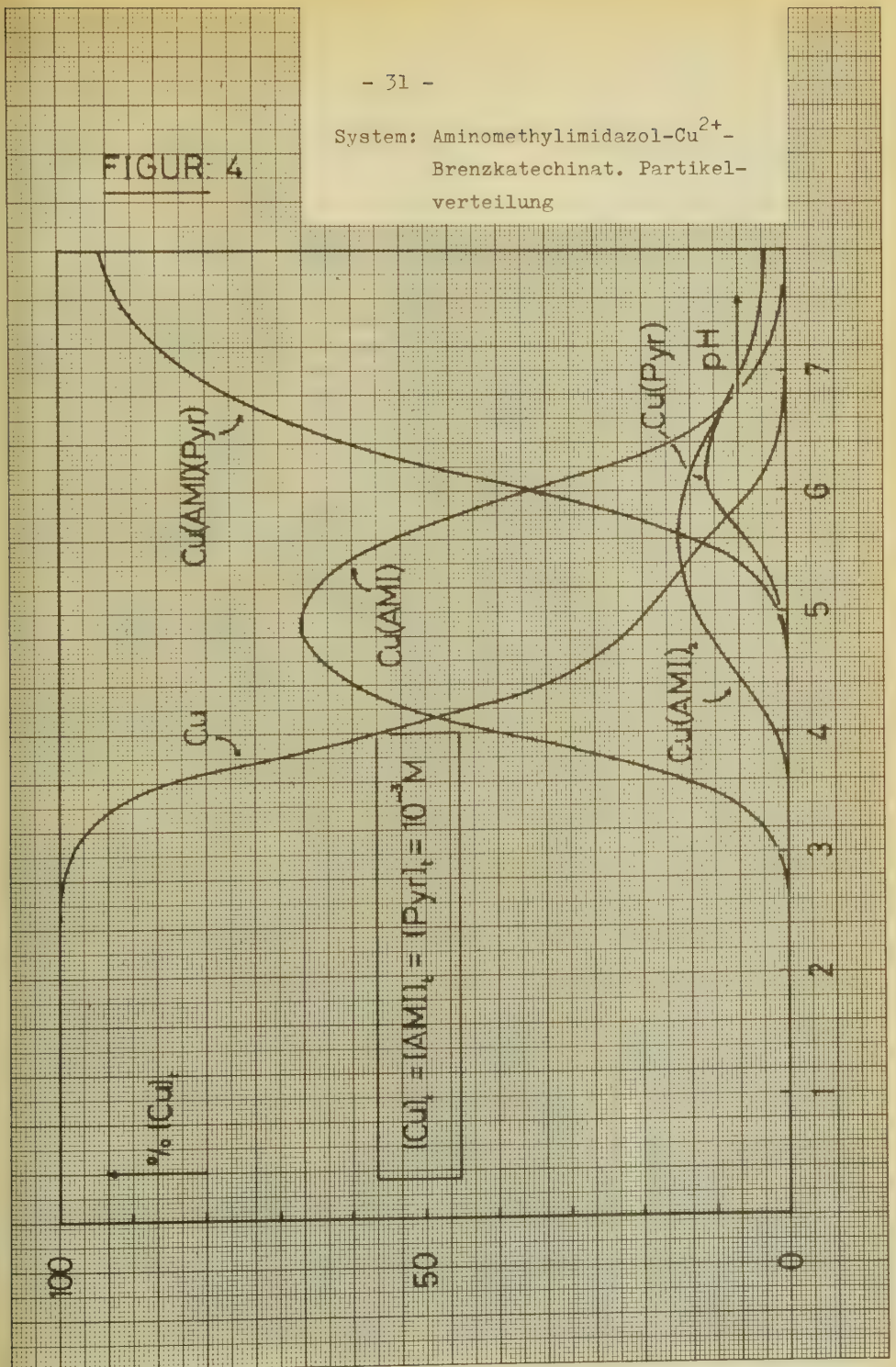


FIGUR: 3

System: α-Picolylamin-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat. Partikelverteilung

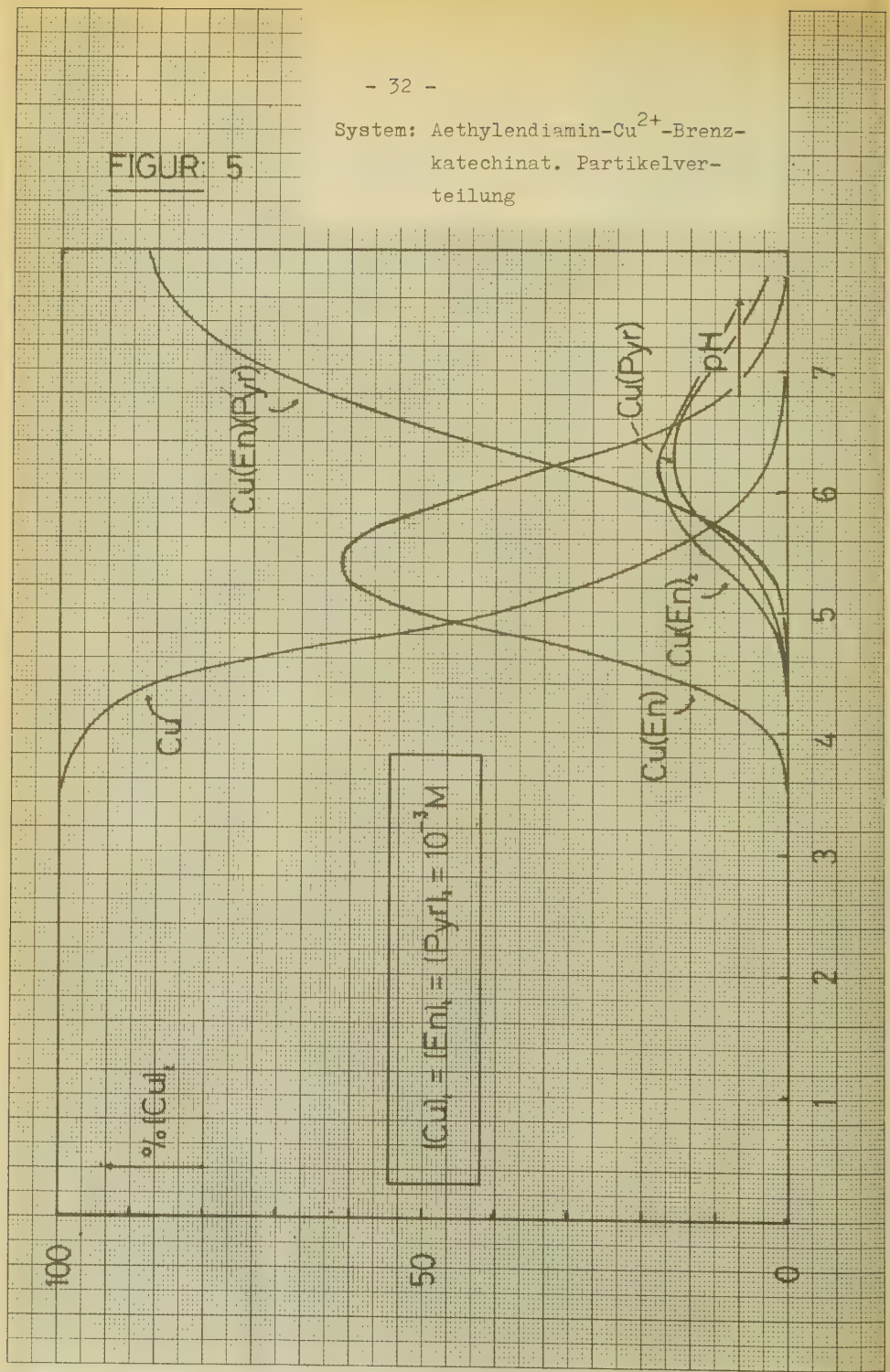
FIGUR 4

System: Aminomethylimidazol-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat. Partikelverteilung



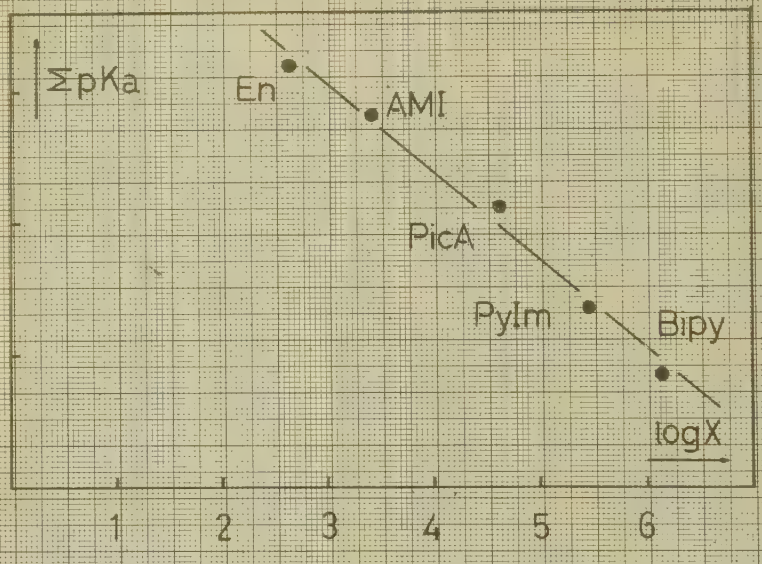
FIGUR 5

System: Aethylendiamin-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat. Partikelverteilung

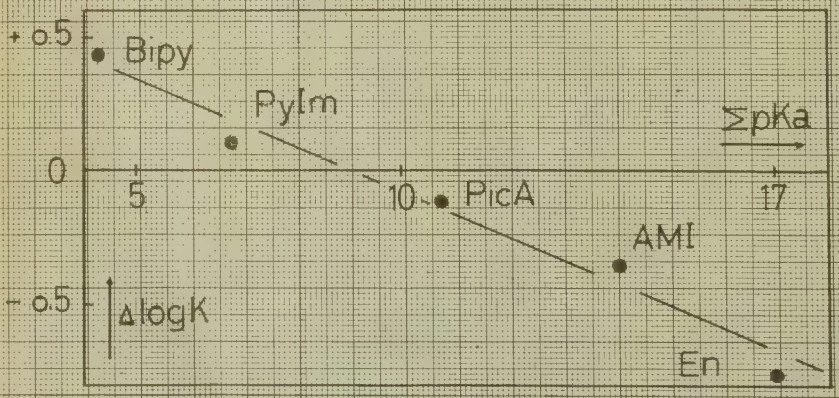


Dieser pH-Bereich wird auch bei der Auswertung zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ überstrichen.
Diese Konstanten (vgl. Tabelle 2 ) ergeben nach geeigneter Umformung (Gleichungen [22] und [23]) die Werte für log X und $\Delta$ log K, die in einer Reihe angeordnet werden können, in der der Komplex Bipy-$Cu^{2+}$-Pyr die grösste, der Komplex En-$Cu^{2+}$ - Pyr die kleinste Stabilität aufweist. Es muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass die ternären Komplexe mit Bipyridin und Pyridylimidazol als Stickstoffliganden positive $\Delta$ log K ergeben, was einer ausgesprochenen Bevorzugung des binären Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Komplexes durch den Sauerstoffliganden gegenüber dem freien Metallion gleichkommt.
Trägt man die Werte für $\Delta$ log K und log X in Abhängigkeit von der Basizität der Liganden auf, so erhält man eine Gerade (Figuren 6 und 7). Die Liganden mit der kleinsten Protonenaffinität bilden die stabileren ternären Komplexe; dies überrascht insofern, als normalerweise die Komplexstabilität mit zunehmender Basizität der Liganden ansteigt (31).

Die Untersuchungen über den Einfluss der Eigenschaften der verschiedenen Stickstoffliganden auf die Stabilität ternärer Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Sauerstoffligand-Komplexe wäre nicht vollständig, wenn nicht an Stelle von Brenzkatechinat zumindest ein weiterer Sauerstoffligand in die Untersuchungen einbezogen würde. Deshalb wurde das aromatische zweizähnige Molekül




Figur 6: System: Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-N-Ligand
Summe der pKa-Werte aufgetragen gegen log X.

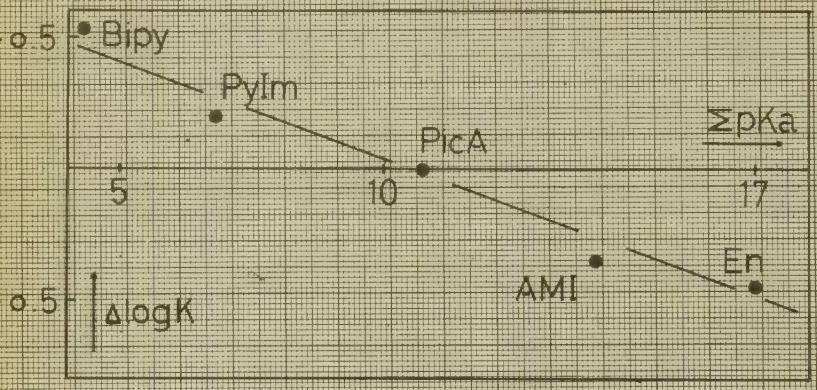



Figur 7: System: Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-N-Ligand
Δ log K aufgetragen gegen Summe der pKa-Werte.

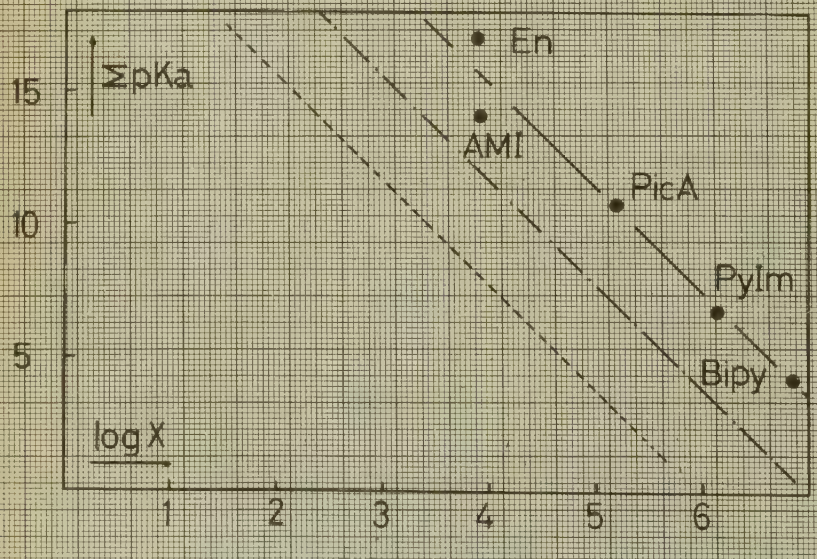
Brenzkatechinat durch Adenosin-5'monophosphat ersetzt, das potentiell ebenfalls als zweizähniger Ligand angesehen wird (Koordinationsstellen: N(7) des Adeninringes und die Phosphatgruppe), in ternären Komplexen mit Bipyridin aber wahrscheinlich nur über die Phosphatgruppe gebunden wird, wie Sigel et al. (13) anhand von NMR-Untersuchungen von ternären Komplexen mit Bipyridin, Adenosinmonophosphat und Kupfer(II) zeigten. Die für die ternären Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-AMP-Komplexe gefundenen Konstanten und $\Delta$ log K-Werte (vgl. Tabelle 5) lassen sich auch hier in eine Reihe eingliedern, in der Bipyridin-$Cu^{2+}$-AMP den grössten und Aethylendiamin-$Cu^{2+}$-AMP den kleinsten Wert für die Stabilität aufweist. Figur 8 zeigt die gefundenen $\Delta$ log K-Werte, aufgetragen in Abhängigkeit von der Basizität des Stickstoffliganden; auch hier erhält man eine Gerade, die etwa in derselben Richtung verläuft, wie diejenige der Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat-Systeme.

Um die Ergebnisse der Systeme AMP-$Cu^{2+}$-N-Ligand auch in Bezug auf die log X-Werte mit den Pyr-$Cu^{2+}$-N-Ligand-Systemen in Beziehung setzen zu können, wurde versucht, ein log X zu berechnen. Dies konnte aus den nachfolgenden Gründen nur unter gewissen Annahmen geschehen: Für die Systeme mit Bipyridin und Pyridylimidazol fehlten Zahlenwerte für log $K^{Cu}_{Cu(N-L)}$ und log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$ gemessen in 1o%-igem Dioxan.

Die Versuche an Picolylamin zeigten jedoch, dass diese Konstanten den in Wasser gemessenen sehr ähnlich sein müssen. Deshalb wurden die in Wasser erhaltenen Werte




Figur 8: System: Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-N-Ligand
Summe der pKa-Werte aufgetragen
gegen Δlog K




Figur 9: System: Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-N-Ligand
log X aufgetragen gegen Summe der pKa-Werte.
Einfluss der Grösse von $\log \beta^{Cu}_{Cu(XH)_2}$:
0(——),1(— —),2(— · —).

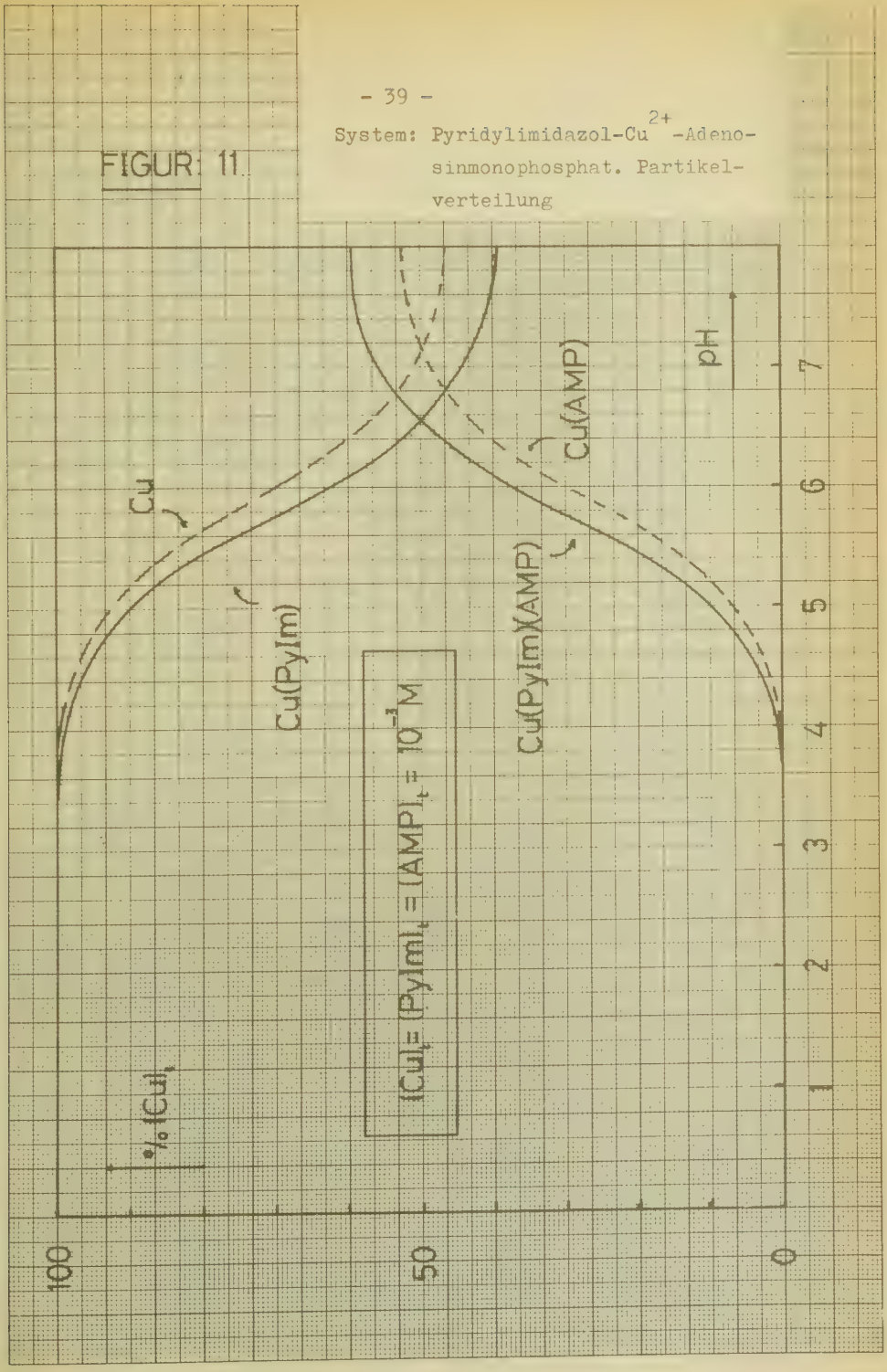
für die Konstanten der Bipyridin- und Pyridylimidazol-Systeme (Tabelle 1) in die Rechnung miteinbezogen. Um log X zu berechnen, musste aber auch für log $\beta^{Cu}_{Cu(AMP)_2}$ ein Wert gefunden werden. Trotz mehrerer Versuche konnte keine Konstante $K^{Cu(AMP)}_{Cu(AMP)_2}$ aus Ligandüberschusstitrationen bestimmt werden. Wir setzten deshalb willkürlich für log $K^{Cu(AMP)}_{Cu(AMP)_2}$ die Werte 0, 1 und 2 ein. Wie die Figur 9 zeigt, werden auch bei diesen Systemen Geraden erhalten; deren Steigung ist von log $K^{Cu(AMP)}_{Cu(AMP)_2}$ unabhängig, besitzt jedoch etwa die gleiche Steigung wie die Gerade der Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-Brenzkatechinat-Systeme. Das schon bei den Systemen Bipy-$Cu^{2+}$- Pyr und PyIm-$Cu^{2+}$-Pyr beobachtete Charakteristikum der positiven $\Delta$ log K-Werte spiegelt sich auch in der Verteilung der Partikel in Abhängigkeit vom pH-Wert wieder. Berechnet man nämlich die Verteilung der Partikel für das binäre System $Cu^{2+}$-AMP und diejenige für das ternäre Stickstoffligand-$Cu^{2+}$-AMP – unter der Annahme, dass sich AMP an die vollständig ausgebildeten (1:1)-Komplexe $Cu^{2+}$-N-Ligand (N-Ligand= Bipy oder PyIm) anlagert – und trägt sie in dasselbe Schema ein (Figur 1o und 11) dann ist ersichtlich, dass beim System Bipy-$Cu^{2+}$-AMP die Bildung des ternären Komplexes eine Verschiebung nach tieferen pH-Werten gegenüber der Bildung von $Cu^{2+}$-AMP-(1:1) erfährt; ausserdem erreicht der Anteil an ternärem Bipy-$Cu^{2+}$-AMP-Komplex einen Wert von ca. 7o%, wogegen der Anteil des binären $Cu^{2+}$-AMP-Komplexes nur auf ca. 52% steigt. Für PyIm-$Cu^{2+}$-AMP ist die Verschiebung der Verteilungskurven des ternären Komplexes gegenüber derjenigen

FIGUR 10

System: Bipyridin-$Cu^{2+}$-Adenosin-monophosphat. Partikel-verteilung

FIGUR 11

System: Pyridylimidazol-$Cu^{2+}$-Adenosinmonophosphat. Partikelverteilung

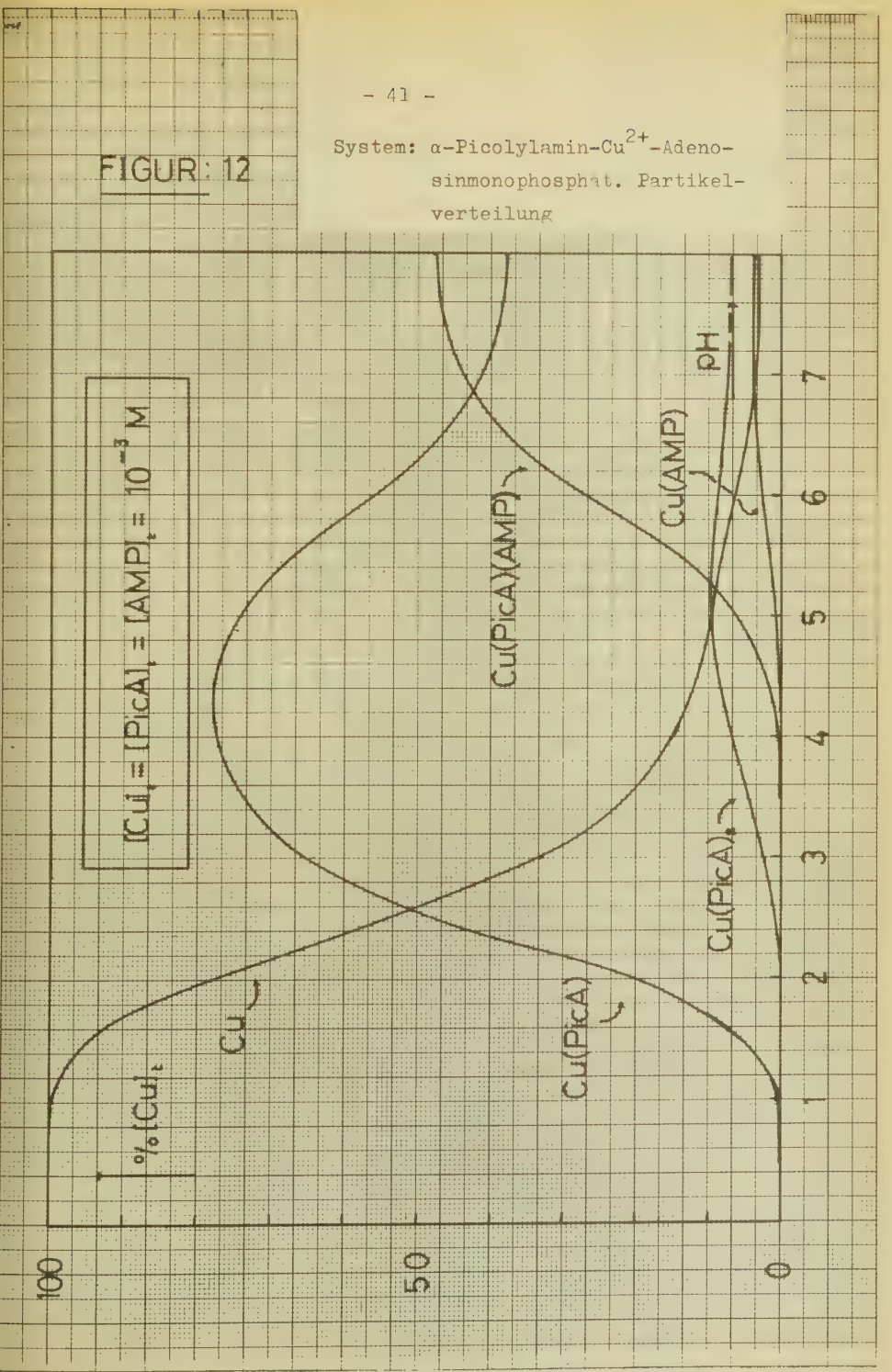


des binären $Cu^{2+}$-AMP-Komplexes nicht so ausgeprägt. Weiter erreicht der %-Gehalt an ternärem Komplex nur ca. 60% der totalen Metallkonzentration.
Die restlichen Verteilungskurven der ternären Systeme mit PicA, AMI und En als Stickstoffliganden sind unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel berechnet (Figuren 12 bis 14) und zeigen für diese Liganden immer kleiner werdende Maximalwerte für die %-Gehalte an ternärem Komplex.

Dass die Stabilitätskonstanten beider Reihen von ternären Komplexen parallel zum π-Charakter der Liganden die Reihe Bipy > PyIm > PicA > AMI > En ergeben, verlangt nach einer Erklärung:
Die planare Anordnung von Bipyridin und Pyridylimidazol, mit π-Elektronen über und unter der Molekülebene, ermöglichen dem Metallion neben der σ-Donatorbindung zum Liganden auch eine dπ-pπ-Akzeptorbindung, was zu einer Erhöhung der Stabilität führt. Die effektive Ladung auf dem $Cu^{2+}$-Ion im $Cu^{2+}$-Bipyridin-(1:1)-Komplex wird deshalb relativ wenig abgeschwächt gegenüber dem freien (hydratisierten) $Cu^{2+}$-Ion, während sie bei der Koordination von Aethylendiamin stark verringert wird, da nur eine σ-Donatorbindung eintreten kann. Der anzulagernde Sauerstoffligand trifft somit auf eine grössere positive Ladung beim Komplex $Cu^{2+}$-Bipy als bei $Cu^{2+}$-En, was sich in der Stabilität des entsprechenden ternären Komplexes auswirkt (18).

FIGUR: 12

System: α-Picolylamin-$Cu^{2+}$-Adenosinmonophosphat. Partikelverteilung



FIGUR: 13

System: Aminomethylimidazol-$Cu^{2+}$-
Adenosinmomophosphat.
Partikelverteilung

FIGUR 14

System: Aethylendiamin-$Cu^{2+}$-Adenosinmonophosphat. Partikelverteilung

Zusammenfassend kann man sagen: je basischer der Stickstoffligand ist, desto grösser ist log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)_2}$ und umso unstabiler ist der ternäre Komplex, d.h. umso kleiner ist die Tendenz des Sauerstoffliganden, sich an den $Cu^{2+}$-N-Ligand-(1:1)-Komplex anzulagern.

Dass es wirklich die Natur des Stickstoffliganden ist, die die Stabilität des ternären Komplexes unabhängig vom Sauerstoffliganden beeinflusst, zeigt auch ein weiterer Vergleich, nämlich derjenige von En-$Cu^{2+}$-Pyr und En-$Cu^{2+}$-Oxalat (23), deren log X sich nur um 1.4 logarithmische Einheiten unterscheiden, während diese Differenz bei Bipy-$Cu^{2+}$-Pyr und En-$Cu^{2+}$-Pyr ca. 3.5 beträgt.

Schulman et al. (32) zeigen anhand von Spektren an 8-Chinolinato-$Cu^{2+}$- und Arylhydroxy-carboxylato-$Cu^{2+}$-Komplexen und deren Mischungen, dass der Anteil der π-Backdonation vom Metallion auf den Liganden hauptsächlich an die π-Orbitale des N-haltigen Liganden abgeführt wird, was wiederum dafür spricht, dass der Stickstoffligand die elektronischen Eigenschaften des Metallions verändert.

Neben den oben angegebenen Gründen für die erhöhte Stabilität ternärer Komplexe sind auch noch die folgenden Erklärungen von Interesse. So beschreibt Näsänen (33) Versuche, in denen die Stabilitäten ternärer $Cu^{2+}$-Komplexe mit N,N'-diaethylaethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiamin und Aethylendiamin als Liganden gemessen werden. Die Resultate dieser Arbeit zeigen, dass die Stabilität ternärer Komplexe mit der sterischen Hinderung in den (1:2)-Metallion-Ligand-Komplexen zunimmt.

Es ist aber auch durchaus denkbar, dass bei der Komplexbildung im zu koordinierenden Liganden eine Konformationsänderung eintritt, die eine sterische Anordnung des Moleküls um das Metallion ergibt, die für den zweiten, am ternären Komplex beteiligten Liganden den Eintritt in die Koordinationssphäre des Metallions erschwert.
Der umgekehrte Fall könnte ebenso eintreten, d.h. dass sich durch Konformationsänderungen eine Anordnung ergäbe, die z.B. eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Molekülen ermöglicht, was sich in einer erhöhten Stabilität ausdrücken sollte. Je besser also die Koordinationssphäre zur Anlagerung eines zweiten Liganden durch den zuerst koordinierten vorbereitet ist, umso stabiler sollte der ternäre Komplex sein.

Wenn oben die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Betracht gezogen wird, muss auch die Möglichkeit einer kovalenten Bindung zwischen den beiden verschiedenen Liganden, die an der Bildung des ternären Komplexes beteiligt sind, erwähnt werden. So vermutet Leussing (34,35,36), dass durch Bildung einer Schiff'schen Base zwischen Salicylaldehyd und Glycin oder Pyruvat und Glycin die erhöhte Stabilität des "ternären" Komplexes zustande kommt.

# 6 Experimentelles

## 6.1 Angewandte Auswertungs- und Berechnungs-Methoden zur Bestimmung der auftretenden Gleichgewichte

Bei den im folgenden beschriebenen Berechnungsmethoden handelt es sich um Computerprogramme in FORTRAN II D, die auf einer Rechenanlage vom Typ IBM 1620 des Rechenzentrums der Universität Basel gerechnet wurden, und die im Arbeitsteam von PD Dr. H.Sigel zur Anwendung gelangen.

Diesen Berechnungsmethoden liegt die Analyse von pH-Titrationskurven zugrunde.

### 6.11 pKa-Werte:

Die Ligand-pKa-Werte wurden erhalten, indem die Differenz zwischen der Titrationskurve der Säure ($HClO_4$), und derjenigen eines Gemisches der Säure und des Liganden, zusammen mit dem entsprechenden pH-Wert dem Computer eingegeben wird. Als weiterer Parameter wird die Menge an Base, die einem Proton entspricht, eingelesen. Ausgedruckt wird: eingelesener pH-Wert, Neutralisationsgrad und die entsprechende Dissoziationskonstante. Die Werte zwischen 2o und 8o% Neutralisation (im Grenzfall zwischen 1o und 9o%) wurden zur Mittelwertbildung herangezogen.

## 6.12 Stabilitätskonstante log $K^{Cu}_{CuL}$:

$K^{Cu}_{CuL}$ wird bestimmt unter Ausnutzung der Tatsache, dass die Puffergebiete des Liganden in Anwesenheit von Metallionen gesenkt werden.
Da es sich bei uns um zweizähnige Liganden handelt und das Metall die Koordinationszahl 4 aufweist, müssen folgende Partikel berücksichtigt werden:

$LH_2$, LH, L, Me, MeL, $MeL_2$ .

Die pKa-Werte ergeben sich aus 6.11, log $K^{CuL}_{CuL_2}$ aus 6.13 (s.u.).
Die Auswertung erfolgt unter denselben Bedingungen wie in 6.11 . Als zusätzliche Angaben benötigt man die Totalkonzentrationen an $Cu^{2+}$ und Ligand. Das stöchiometrische Verhältnis beträgt 1:1 = $[Cu^{2+}]_t = [L]_t$ .
Hydroxykomplexe konnten ausgeschlossen werden, (vgl. Kap. 4.1 ).

## 6.13 Stabilitätskonstante log $K^{CuL}_{CuL_2}$:

In Anlehnung an die sog. Bjerrum-Methode (37) zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mittels Errechnung der Bildungsfunktion $\bar{n}/pL$, wurden Ligand-Ueberschusstitrationen ausgeführt. Die Werte von pL bei $\bar{n}_1 = 0.5$ und $\bar{n}_2 = 1.5$ ergaben Näherungswerte für log $K^{Cu}_{CuL}$ und log $K^{CuL}_{CuL_2}$ . Durch ein Iterationsverfahren können die endgültigen log K-Werte ermittelt werden (37,37a). In allen von uns untersuchten Fällen waren höchstens 4 Iterationsschritte notwendig, um zu den Endwerten zu gelangen.

Die ebenfalls aus diesem Verfahren sich ergebende Konstante $K^{Cu}_{CuL}$ wird nur zu Kontrollzwecken verwendet. Wir stützten uns in allen Versuchen auf den durch das Verfahren 6.12 ermittelten Wert.

## 6.14 Ermittlung von log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstante des ternären Komplexes können grundsätzlich zwei Verfahren herangezogen werden, das eine allerdings nur unter Berücksichtigung einer Bedingung:
Ist der binäre Komplex Cu(N-L) vollständig ausgebildet (90-99%), bevor die Bildung des ternären Komplexes beginnt, so darf unter der Annahme gerechnet werden, dass die totale Metallkonzentration als Cu(N-L) vorliegt ($[Cu^{2+}]_t$ = [Cu(N-L)]). Somit kann unter der Anwendung des unter 6.12 beschriebenen Rechenverfahrens gerechnet werden.

## 6.15 Ermittlung von log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

Da nicht bei allen von uns untersuchten Systemen unter der Annahme der vollständigen Ausbildung des binären Komplexes gerechnet werden darf (s.o.), so bei Aminomethylimidazol, Picolylamin und Aethylendiamin (vgl. Tabelle 3) musste ein Programm entwickelt werden, das alle möglichen Partikel berücksichtigt. Griesser (18) erarbeitete nach einer von Näsänen und Koskinen (33,38) vorgeschlagenen Methode ein Computerprogramm, das ein

von Zajicek (39) beschriebenes Iterationsverfahren zur Anwendung bringt und die Partikel

$H_2X$, HX, X, $H_2L$, HL, L, Cu, CuL, $CuL_2$, CuX, $CuX_2$ und CuLX

berücksichtigt.

Die einzelnen Konstanten wurden mit Hilfe der unter 6.11 bis 6.13 kurz beschriebenen Methoden erhalten, oder z.T. auch der Literatur entnommen.

Das Verhältnis Ligand L/ Ligand X/ Metallion betrug 1:1:1; wo dies nicht eingehalten werden konnte (Titrationen mit AMP), wird es bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben (vgl. Kapitel: Eigene Messungen).

Die auszuwertenden pH-Bereiche wurden auch hier so gewählt, dass an der unteren Grenze mindestens 1o% der totalen Metallionenkonzentration als ternärer Komplex vorliegt und an der oberen Grenze Hydroxykomplexe mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnten.

## 6.2 Synthesen und Materialien

### 6.21 Synthese von 4-(2'-Pyridyl)-imidazol:

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von Clemo et al. (4o) über 7 Stufen. Im Hinblick auf die späteren Gleichgewichtsmessungen war es günstig, einen Teil des Endproduktes als freie Base und einen anderen als Dihydrochlorid zu isolieren.

6.211 Freie Base: smp. 1o9°C - 112°C (unkorr.)

Analyse: Summenformel: $C_8H_7N_3$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 66.19% | H | 4.86% | N | 28.95% |
| Gef. | " | 65.9o% | " | 4.93% | " | 28.54% |

6.212 Dihydrochlorid:

Die freie Base ist im reinen Zustand ein Festkörper (s.o.), fällt aber normalerweise als Rohprodukt in öliger Form an. Letzteres wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die anfallenden Kristalle wurden in warmem Aethanol gelöst und mit Tierkohle (Qual. Merck, Darmstadt) versetzt. Aus dieser filtrierten Lösung ergab sich das reine Diydrochlorid.

PyIm$(HCl)_2$: smp. 251°C - 253°C (unkorr.)

Analyse: Summenformel: $C_8H_9N_3Cl_2$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 44.o6% | H | 4.16% | N | 19.27% |
| Gef. | " | 43.96% | " | 4.24% | " | 19.4o% |

6.22 Synthese von 4-(Aminomethyl)-imidazol-dihydrochlorid:

Ausgehend von Fruktose wurde nach dem Verfahren von Totter und Darby (41) 4-Hydroxymethylimidazol-hydrochlorid (I) hergestellt. (I) liess sich mit $HNO_3$ zum entsprechenden Aldehyd (II) oxydieren (42). (II) wurde in sein Oxim (III) überführt (43). Eine Hydrierung von (III) bei Normaldruck mit 5%-Pd auf C (Fluka) als Katalysator und HCl-gesättigtem Methanol als Lösungsmittel ergab das Amin in Form seines Dihydrochlorids.

$AMI(HCl)_2$: smp. 239°C - 241°C (unkorr.)

Analyse: Summenformel: $C_4H_9N_3Cl_2$ ( +1/2 $H_2O$)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 26.83% | H | 5,63% | N | 23.47% |
| Gef. | " | 26.85% | " | 5.57% | " | 23.46% |

6.23 Synthese des Dihydrochlorids von α-Picolylamin:

α-Picolylamin (Raschig, Ludwigshafen) sdp. 79 - 81°C (13 mm Hg) wurde in absolutem Alkohol gelöst und trockenes HCl-Gas durch diese Lösung geleitet. Ein gelblich-weisser Kristallbrei entstand fast sofort. Die anfallenden Kristalle wurden aus warmem Aethanol umkristallisiert.

α-$PicA(HCl)_2$: smp. 230°C - 233°C (unkorr.)

6.24 Restliche verwendete Materialien:

6.241 Aethylendiamin (Fluka) vor jedem Gebrauch destilliert (sdp. 117° - 118°C; 25° - 26°C/13mm Hg).

6.242 Histamindihydrochlorid (Fluka, puriss.) wurde ohne weitere Reinigung verwendet, ebenso Brenzkatechin (Fluka) und Adenosin-5'-monophosphat (Adenylsäure) (BDH), sowie das Natriumsalz: AMP · $Na_2$ (Fluka).

6.243 Das verwendete Kupferperchlorat $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, und das Neutralsalz $NaClO_4$ stammten von Fluka.

6.3 Eigene Messungen

6.31 Apparaturen und deren Eichung:

6.311 Die verwendeten Glaselektroden:

Die unten beschriebenen pH-Messungen wurden ausgeführt unter Verwendung einer kombinierten Glaselektrode Makro UX oder, wenn nur geringe Volumina (<15 ml) an Messlösung zur Verfügung standen, mit einer Glaselektrode Mikro U der Firma Methrohm AG, Herisau.

6.312 Die Aufzeichnung der Messungen:

Sie erfolgte:

a) automatisch, durch den Potentiographen (Typ: Metrohm E 336)

b) von Hand, nach Titration, verfolgt mit Potentiometer (Typ: Methrohm E 353), auf Potentiographenblätter, Punkt für Punkt.

Das unter b) beschriebene Verfahren wurde angewandt, um gleiche Ausmessung zu ermöglichen, wie sie unter a) erfolgte (Erfassung der Kurvenabstände, vgl. 6.11).

6.313 Die Bürette:

Die Bürette fasste 1 ml und wurde bei den Messungen mit dem Potentiographen mit Geschwindigkeit 2.5 (Geschwindigkeitsskala auf Potentiograph E 336) entleert. Bei Handtitrationen mit dem sogenannten Dosimat (Metrohm) können dessen 1ml-Bürette Mengen von 1 $\mu$L /Impuls entnommen werden.

6.314 Die Eichung:

Die Apparaturen wurden vor jeder Einzelmessung mittels Pufferlösungen der Firmen Metrohm und Merck geeicht:

a) 4.oo $\pm$ o.o2 (Metrohm)
b) 4.62 $\pm$ o.o2 (Merck)
c) 4.64 $\pm$ o.o1 (Metrohm)
d) 7.oo $\pm$ o.o2 ( " )
e) 9.oo $\pm$ o.o2 ( " )

6.315 NaOH-Faktor:

Die exakte Konzentration der verwendeten Natronlauge wurde gegen den Urtiter Kaliumbiphtalat (Merck) gemessen.

6.316 Konzentration der Kupferperchlorat-Stammlösung:

Die exakte Konzentration der $Cu(ClO_4)_2$-Stammlösung wurde durch Titration einer zu ca. 80% des ersten Protons neutralisierten $EDTAH_2Na_2$-Lösung ($EDTAH_2Na_2$: Merck) in Abwesenheit und Gegenwart von $Cu^{2+}$ mittels o.1 N NaOH festgestellt. Die Differenz der Kurven ergab die genaue Konzentration der Kupferperchlorat-Stammlösung.

6.32 Durchgeführte Titrationen:

Die Untersuchung eines ternären Systems benötigt die Aufnahme von Titrationskurven der folgenden Mischungen:

---

1) $HClO_4$ , $NaClO_4$ , Lösungsmittel
2) " , " , Metallion, Lösungsmittel
3) " , " , N-Ligand, "
4) " , " , O-Ligand, "
5) " , " , Metallion, N-Ligand, Lösungsmittel
6) " , " , " , O- " , "
7) " , " , " , O- " , N-Ligand, Lösungsmittel

---

## 5.33 Die angewandten Titrationsbedingungen

### 5.331 System: Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-N-Ligand:

#### 5.331.1 Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Pyridylimidazol:

##### 5.331.11 $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH
Verhältnis N-Ligand/$Cu^{2+}$/O-Ligand = 1:1:1
Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PyIm]_t$ *) | $[Cu^{2+}]_t$ | $[Pyr]_t$ | Anz. Titr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $1o^{-4}$ | $4.5 \cdot 1o^{-4}$ | $4.5 \cdot 1o^{-4}$ | $4.5 \cdot 1o^{-4}$ | 3 |
| 2 | $2.o \cdot 1o^{-4}$ | " | " | " | 1 |

*) Eingewogen: $PyIm(HCl)_2$ ; Stammlösung halb neutralisiert

Auswertung:

| Titr.kurve des tern. Komplexes bezogen auf: | pH-Bereich ausgewertet | $\log\beta$ [1] für den tern. Komplex | $\log K$ [2] |
|---|---|---|---|
| Säure-Kurve | 5.4 - 6.1 | 22.83±o.o3 | - |
| $Cu^{2+}$/N-Lig.=1:1 | 5.4 - 6.1 | - | 13.98±o.o4 |

1) $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ berechnet unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel
2) $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ berechnet unter der Annahme der vollständigen Ausbildung des binären $Cu^{2+}$-N-Ligand-Komplexes, vor Beginn der Bildung des ternären Komplexes.

6.331.12 Bestimmung von $pK^{H}_{HL}$:

( I = o.1($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH
Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PyIm]_t$ *) | Anzahl Werte | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $1o^{-4}$ | $4.5 \cdot 1o^{-4}$ | 1 x 19 | 4.6 - 6.4 |
| 2 | $2.o \cdot 1o^{-4}$ | $9.o \cdot 1o^{-4}$ | 2 x 2o | 4.6 - 6.5 |

*) Eingewogen: $PyIm(HCl)_2$ ; Stammlösung halb neutralisiert

$$pK^{H}_{HL} = 5.55 \pm o.o2$$

Dieser Wert stimmt mit demjenigen aus der Literatur (25) überein.

6.331.2 Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-α-Picolylamin:

6.331.21 $pK^{H}_{H_2L}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.5 N NaOH
Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | Anzahl Werte | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | 1 x 9 | 2.2 - 3.0 |
| 2 | $2.0 \cdot 10^{-3}$ | " | 2 x 8 | 2.3 - 3.0 |
| 3 | " | $2.0 \cdot 10^{-3}$ | 1 x 8 | 2.3 - 3.0 |
| 4 | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | 1 x 9 | 2.2 - 3.0 |
| 5 | $2.8 \cdot 10^{-3}$ | " | 2 x 11 | 2.0 - 3.0 |

$$pK^{H}_{H_2L} = 2.05 \pm 0.02$$

6.331.22 $pK^{H}_{HL}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH . Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | Anzahl Werte | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $6.4 \cdot 10^{-3}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 1 x 19 | 7.8 - 9.6 |
| 2 | " | " | 1 x 15 | 7.8 - 9.2 |
| 3 | " | " | 3 x 19 | 7.8 - 9.6 |
| 4 | " | " | 2 x 15 | 7.8 - 9.2 |

$$pK^{H}_{HL} = 8.70 \pm 0.01$$

6.331.23 $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$:

($I = o.1$ ($NaClO_4$); $T = 25^oC$)

Titrationsmittel: o.5 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[Cu^{2+}]_t / [PicA]_t$ | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 : 2 | $1o^{-3}$ | $4.o \cdot 1o^{-3}$ | $2.o \cdot 1o^{-3}$ | 2.2 - 4.o |
| | 1 : 3 | " | $6.o \cdot 1o^{-3}$ | " | 2.2 - 4.o |
| | 1 : 4 | " | $8.o \cdot 1o^{-3}$ | " | 2.2 - 3.o |
| 2 | 1 : 2 | $8.o \cdot 1o^{-3}$ | $4.o \cdot 1o^{-3}$ | " | 2.1 - 4.7 |
| | 1 : 3 | " | $6.o \cdot 1o^{-3}$ | " | 2.1 - 4.o |
| | 1 : 4 | " | $8.o \cdot 1o^{-3}$ | " | 2.1 - 4.o |
| 3 | 1 : 2 | $1.6 \cdot 1o^{-2}$ | $4.o \cdot 1o^{-3}$ | " | 1.8 - 2.5 |

Da aus den einzelnen Versuchen jeweils nicht beide Werte für $\bar{n}_1$ und $\bar{n}_2$ gleichzeitig bestimmt werden konnten, war eine Kombination der Werte für $\bar{n}$ und pL aus verschiedenen Versuchen nötig. So ergaben sich aus den Versuchen 1 und 3:

$\bar{n}_1 = o.5$ $\quad pL_1 = 9.96$ $\quad$ und $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.95$

$\bar{n}_2 = 1.5$ $\quad pL_2 = 7.8o$ $\quad$ " $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2} = 7.81$

Aus der Kombination der Versuche 2 und 3 ergaben sich:

$\bar{n}_1 = o.5$ $\quad pL_1 = 9.97$ $\quad$ und $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.96$

$\bar{n}_2 = 1.5$ $\quad pL_2 = 7.67$ $\quad$ " $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2} = 7.68$

Der Endwert ist ein Durchschnittswert aus den Versuchen 1 bis 3 :

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.96$$

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2} = 7.75$$

6.331.24 $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.5 N NaOH
Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[1] | $6.4 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.4 - 4.0 | 2 |
| 2 | $9.0 \cdot 10^{-3}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | 2.2 - 3.1 | 1 |
| 3[2] | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | 2.0 - 3.0 | 2 |

1) Titrationsmittel: o.1 N NaOH
2) Volumen der Messlösung: 25 ml

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.72 \pm 0.03$$

6.331.25 $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml
Verhältnis N-Ligand/$Cu^{2+}$/O-Ligand = 1:1:1

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[Pyr]_t$ | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[1] | $6.4 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 2 |
| 2[2] | $3.6 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 2 |
| 3[2] | $3.0 \cdot 10^{-4}$ | " | " | " | 1 |

1) freie Base von PicA eingesetzt. Volumen der Messlösung 5o ml. 2) Dihydrochlorid von PicA eingesetzt und Stammlösung halb neutralisiert.

Auswertung:

| Titr. kurve des tern. Komplexes bezogen auf: | pH-Bereich ausgewertet | log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ 1) | log $K_{Cu(N-L)(O-L)}$ 2) |
|---|---|---|---|
| Säure-Kurve | 5.3 - 6.1 | 23.57 ± o.o4 | - |
| $Cu^{2+}$/N-L äq.=1:1 | 5.3 - 6.1 | - | 13.76 ± o.o3 |

1) Berechnet unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel.

2) Berechnet unter der Annahme, dass $[Cu^{2+}]_t=[Cu(N-L)]$.

6.331.3 Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Aminomethylimidazol:

6.331.31 $pK^H_{H_2L}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )

Titrationsmittel: o.1 N NaOH . Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | Anzahl Werte | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2.o\cdot1o^{-4}$ | $8.o\cdot1o^{-4}$ | 2 x 17 | 4.1 - 5.7 |
| 2 | " | " | 1 x 16 | 4.2 - 5.7 |
| 3 | " | " | 3 x 19 | 3.9 - 5.7 |
| 4 | " | " | 2 x 18 | 4.o - 5.7 |
| 5 1) | " | $2.4\cdot1o^{-3}$ | 2 x 19 | 3.8 - 5.6 |

1) Volumen der Messlösung: 25 ml

$$pK^H_{H_2L} = 4.73 \pm o.o2$$

6.331.32 $pK^{H}_{HL}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlöaung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | Anzahl Werte | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2.o \cdot 1o^{-4}$ | $8.o \cdot 1o^{-4}$ | 2 x 13 | 8.4 - 9.6 |
| 2 | " | " | 2 x 14 | 8.4 - 9.7 |

$pK^{H}_{HL} = 9.35 \pm o.o1$

6.331.33 $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Verhältnis $[Cu^{2+}]_t/[AMI]_t$ | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 : 2 | $2.o \cdot 1o^{-4}$ | $1.2 \cdot 1o^{-3}$ | $6.o \cdot 1o^{-4}$ | 3.5 - 6.3 | 2 |
| 1 : 3 | " | $1.8 \cdot 1o^{-3}$ | " | 3.4 - 6.3 | 2 |
| 1 : 4 | " | $2.4 \cdot 1o^{-3}$ | " | 3.4 - 6.3 | 1 |

$\bar{n}_1 = o.5 \quad pL_1 = 9.24 \quad \log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.18$

$\bar{n}_2 = 1.5 \quad pL_2 = 7.89 \quad \log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2} = 7.95$

6.331.34 $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[1)] | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 4.2 - 4.7 | 3 |
| 2 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.7 - 4.7 | 1 |
| 3 | " | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.7 - 4.7 | 1 |
| 4 | " | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.8 - 4.7 | 2 |

1) Eingewogen Dihydrochlorid von AMI; Stammlösung halb neutralisiert

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.22 \pm 0.04$$

6.331.35 $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = o.1($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 5o ml
Verhältnis N-Ligand/$Cu^{2+}$/O-Ligand = 1:1:1

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[Pyr]_t$ | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 1 |
| 2 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | 2 |
| 3 | " | " | " | " | 2 |

Auswertung:

| Titrationskurve des tern. Komplexes bez. auf: | pH-Bereich ausgewertet | log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ [1] | log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ [2] |
|---|---|---|---|
| Säure-Kurve | 5.6 - 6.5 | 22.83 ± o.o4 | - |
| $Cu^{2+}$/N-Lig.=1:1 | 5.6 - 6.5 | - | 13.55 ± o.o8 |

1) Berechnet unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel
2) Berechnet unter der Annahme, dass $[Cu^{2+}]_t = [Cu(N-L)]$

6.331.4 Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Aethylendiamin:

6.331.41 log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml
Verhältnis N-Ligand/$Cu^{2+}$/O-Ligand = 1:1:1

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[En]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[Pyr]_t$ | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 [1] | $7.2 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 2 |
| 2 [1] | $6.4 \cdot 10^{-4}$ | " | " | " | 2 |
| 3 | $1.32 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 1 |
| 4 | " | " | " | " | 1 |
| 5 | " | " | " | " | 1 |
| 6 | " | " | " | " | 2 |
| 7 | " | " | " | " | 1 |
| 8 | " | " | " | " | 1 |

1) Volumen der Messlösung: 5o ml

Auswertung:

| Titrat.kurve des tern. Komplexes bezogen auf: | pH-Bereich ausgewertet | $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ 1) | $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ 2) |
|---|---|---|---|
| Säurekurve | 5.7 - 6.3 | 23.64 ± o.o8 | - |
| $Cu^{2+}$/N-Lig.=1:1 | 5.7 - 6.3 | - | 13.23 ± o.o8 |

1) Berechnet unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel
2) Berechnet unter der Annahme, dass $[Cu^{2+}]_t = [Cu(N-L)]$

o.331.5 Brenzkatechinat-$Cu^{2+}$-Histamin:

o.331.51 $pK^H_{H_2L}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[Hist]_t$ | Anzahl Werte | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2.o \cdot 1o^{-4}$ | $8.o \cdot 1o^{-4}$ | 1 x 19 | 5.2 - 7.o |
| 2 | " | " | 2 x 9 | 6.2 - 7.o |
| 3 | " | " | 2 x 2o | 5.2 - 7.1 |
| 4 | " | " | 2 x 2o | 5.2 - 7.1 |
| 5 | " | " | 1 x 1o | 6.2 - 7.1 |
| 6 | " | " | 1 x 7 | 6.4 - 7.o |

$$pK^H_{H_2L} = 6.14 \pm o.o1$$

6.221.32 $pK^{H}_{HL}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )

Titrationsmittel: 0.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 50 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[Hist]_t$ | Anzahl Werte | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 2 x 12 | 9.1 - 10.2 |
| 2 | " | " | 1 x 10 | 9.2 - 10.1 |
| 3 | " | " | 1 x 10 | 9.2 - 10.1 |

$$pK^{H}_{HL} = 9.92 \pm 0.02$$

6.221.33 Lgw $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )

Titrationsmittel: 0.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 7 ml

| Versuchsnr. $[Cu^{2+}]_t/[Hist]_t$ | $[HClO_4]_t$ | $[Hist]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 : 2 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.9 - 6.9 | 2 |
| 1 : 3 | " | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | " | 3.9 - 6.9 | 1 |
| 1 : 4 | " | $2.4 \cdot 10^{-3}$ | " | 3.9 - 6.9 | 1 |

$\bar{n}_1 = 0.5$ $pL_1 = 9.79$ $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.79$

$\bar{n}_2 = 1.5$ $pL_2 = 6.74$ $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2} = 6.74$

6.331.54 $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[Hist]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | 4.5 - 5.6 | 1 |
| 2 | " | " | " | 4.3 - 5.5 | 1 |
| 3 | " | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 4.5 - 5.4 | 1 |
| 4[1] | " | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 5.0 - 5.5 | 2 |

1) Stammlösung von Histamindihydrochlorid halb neutralisiert

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.67 \pm 0.02$$

6.331.55 $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[Hist]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[Pyr]_t$ | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | 1 |
| 2[1] | " | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 2 |
| 3 | " | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | 2 |
| 4 | " | " | " | " | 1 |
| 5 | " | " | " | " | 2 |
| 6 | " | " | " | " | 1 |
| 7 | " | " | " | " | 1 |

1) Stammlösung von Histamindihydrochlorid halb neutralisiert

Auswertung:

| Titr.kurve des tern.Komplexes bezogen auf: | pH-Bereich ausgewertet | log $\beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ [1] | log $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$ [2] |
|---|---|---|---|
| Säurekurve | 5.7 - 6.5 | 23.15 ± 0.06 | - |
| $Cu^{2+}$/N-Lig.=1:1 | 5.7 - 6.5 | - | 13.43 ± 0.05 |

1) Berechnet unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel

2) Berechnet unter der Annahme, dass $[Cu^{2+}]_t = [Cu(N-L)]$

## 6.332 System: Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-N-Ligand:

### 6.332.1 Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-Bipyridin:

#### 6.332.11 $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )
Titrationsmittel: o.o2 N NaOH
Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[Bipy]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[AMP]_t$ | Anzahl Titrationen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[1)] | $3.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 2 |
| 2[1)] | " | " | " | " | 1 |

1) Verhältnis Bipy/$Cu^{2+}$/AMP = 2o:2o:1
Auswertung unter der Annahme, dass $[Cu^{2+}]_t = [Cu(N-L)]$
Ausgewerteter pH-Bereich: 4.3 - 5.1

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} = 3.92 \pm o.o1$$

6.332.2 Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-Pyridylimidzol:

6.332.21 $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 10% Dioxan/$H_2O$ )
Titrationsmittel: 0.02 N NaOH
Volumen der Messlösung: 50 ml

| Vers. No. | Verhältnis (N-L)/$Cu^{2+}$/(O-L) | $[HClO_4]_t$ | $[PyIm]_t^{1)}$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[AMP]_t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20:20: 1 | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 25:25: 1 | " | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | " | " | " | " | " |

1) Eingewogen: freie Base
Der auswertbare pH-Bereich ist: pH 4.35 - 5.20

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} = 3.59 \pm 0.01$$

6.332.3 Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-α-Picolylamin:

6.332.31 $pK^{H}_{H_2L}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Doxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: o.5 N NaOH

Volumen der Messlösung für die Versuche 1 und 2 : 25 ml

" " " " " " 3 " 4 : 1o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|
| 1[1] | $9.6 \cdot 1o^{-3}$ | $8.o \cdot 1o^{-3}$ | 2.2 - 3.o | 1 x 9 |
| 2[1] | $8.4 \cdot 1o^{-3}$ | " | 2.2o- 2.9o | 1 x 9 |
| 3[1] | $2.4 \cdot 1o^{-2}$ | $2.o \cdot 1o^{-2}$ | 1.7o- 2.8o | 1 x12 |
| 4[2] | $4.7 \cdot 1o^{-2}$ | " | 1.9o- 3.oo | 1 x12 |

1) Eingewogen: $PicA(HCl)_2$ 2) freie Base, frisch dest.

$$pK^{H}_{H_2L} = 2.oo \pm o.o1$$

6.332.32 $pK^{H}_{HL}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel in Versuch 1: o.o5 N NaOH

" " " 2: o.1 N NaOH

Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t^{1)}$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $4.0 \cdot 10^{-5}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | 7.9 - 9.2 | 2 x 14 |
| 2 | $8.0 \cdot 10^{-5}$ | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | 7.9 - 9.4 | 2 x 16 |

1) Eingesetzt: $PicA(HCl)_2$

$$pK_{HL}^{H} = 8.76 \pm 0.01$$

6.332.33 $\log K_{Cu(N-L)_2}^{Cu(N-L)}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 10% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: 0.5 N NaOH

Volumen der Messlösung in Versuch 1 und 2: 25 ml und 10 ml

| Vers. No. | Verhältnis $[Cu^{2+}]_t/[PicA]_t$ | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t^{1)}$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 : 2 | $8.4 \cdot 10^{-3}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $2.0 \cdot 10^{-3}$ | 1.9 - 4.2 |
| | 1 : 4 | " | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | " | 1.9 - 3.6 |
| 2 | 1 : 2 | $4.7 \cdot 10^{-2}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | 1.6 - 3.6 |

1) Eingesetzt: $PicA(HCl)_2$

Auswertung:

| Versuch No. | Verhältnis $[Cu^{2+}]_t/[PicA]_t$ | $\bar{n}$ | pL | $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$ resp. $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 : 2 | 0.5 | 9.61 | 9.59 |
| | 1 : 4 | 0.5 | 9.35 | 9.31 |
| 2 | 1 : 2 | 0.5 | 9.83 | 9.82 |
| 1 | 1 : 2 | 1.5 | 7.84 | 7.86 |
| | 1 : 4 | 1.5 | 7.87 | 7.92 |
| 2 | 1 : 2 | 1.5 | 7.72 | 7.73 |

Als Mittelwerte ergaben sich:

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.57$$

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2} = 7.84$$

6.332.34 $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 10% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: 0.5 N NaOH

Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | $8.0 \cdot 10^{-3}$ | 2.00 - 3.05 | 2 |
| 2 | " | " | " | 1.90 - 3.00 | 2 |

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.60 \pm 0.01$$

## 6.332.35 $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )
Titrationsmittel: o.1 N NaOH
Verhältnis N-Ligand/$Cu^{2+}$/O-Ligand= 1:1:3
Volumen der Messlösung in Versuch 1: 5o ml
" " " " " 2 und 3: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[PicA]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[AMP]_t$ | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[1] | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | 5.2 - 6.2 |
| 2[2] | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | 4.5 - 5.8 |
| 3[2] | " | " | " | " | 4.7 - 5.8 |

1) Eingesetzt: $H_2AMP$ und vollständig neutralisiert
2) " : $Na_2AMP$

$$\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)} = 13.03 \pm 0.01 \quad 3)$$

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} = 3.38 \pm 0.02 \quad 4)$$

3) Berechnet unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel
4) Berechnet unter der Annahme, dass $[Cu^{2+}]_t = [Cu(N-L)]$

N-Ligand und $Cu^{2+}$ im Ueberschuss zu Adenosinmonophosphat:

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[PicA]_t$ | $[AMP]_t$ | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[1] | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 4.5 - 5.7 |
| 2[1] | " | " | " | " | 4.6 - 5.5 |
| 3[2] | " | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | " | 4.45-5.40 |

1) Das Verhältnis N-Ligand/$Cu^{2+}$/AMP betrug: 25:25: 1
2) " " " / " / " " : 50:50: 1

Volumen der Messlösung: 50 ml
Eingesetzt: Stammlösung mit vollständig neutralisiertem $H_2AMP$.

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} = 3.43 \pm 0.01$$ [3]

3) Berechnet unter der Annahme, dass $[Cu^{2+}]_t = [Cu(N-L)]$

## 6.332.4 Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-Aminomethylimidazol:

### 6.332.41 $pK^H_{H_2L}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 10% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: 0.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $2.4 \cdot 10^{-3}$ | 4.1 - 5.2 | 1 |
| 2 | " | " | 4.1 - 5.2 | 1 |
| 3 | " | " | 4.1 - 5.2 | 1 |
| 4 | " | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 4.0 - 5.2 | 2 |

$$pK^H_{H_2L} = 4.63 \pm 0.01$$

6.332.42 $pK^H_{HL}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 10% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: 0.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|
| 1[1)] | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | 8.9 - 9.9 | 2 |
| 2 | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 8.8 - 9.9 | 1 |
| 3 | " | " | 8.8 - 9.9 | 1 |
| 4 | " | " | 8.9 -10.0 | 2 |

1) Volumen der Messlösung: 50 ml

$$pK^H_{HL} = 9.41 \pm 0.01$$

6.332.43 $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Verhältnis $[Cu^{2+}]_t/[AMI]_t$ | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 : 2 | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.3 - 5.5 |
| 1 : 3 | " | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | " | 3.3 - 5.5 |
| 1 : 4 | " | $2.4 \cdot 10^{-3}$ | " | 3.3 - 5.5 |

Auswertung:

$\bar{n}_1$ = o.5 $pL_1$ = 9.24 $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$ = 9.16

$\bar{n}_2$ = 1.5 $pL_2$ = 7.93 $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$ = 8.oo

6.332.44 $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1[1)] | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.7 - 4.8 | 2 |
| 2 | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 3.4 - 4.8 | 1 |
| 3 | " | " | " | 3.4 - 4.5 | 1 |
| 4 | " | " | " | 3.4 - 4.6 | 2 |

1) Volumen der Messlösung: 5o ml

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 9.22 \pm 0.01$$

6.332. 45 $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: 0.1 N NaOH
Volumen der Messlösung: 25 ml
Verhältnis N-Ligand/$Cu^{2+}$/O-Ligand = 1:1:3

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMI]_t$ [1)] | $[Cu^{2+}]_t$ | $[AMP]_t$ [2)] | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | 5.4 - 6.3 | 1 |
| 2 | " | " | " | " | 5.1 - 6.1 | 2 |
| 3 | " | " | " | " | 5.3 - 6.4 | 2 |
| 4 | " | " | " | " | 5.4 - 6.5 | 1 |
| 5 | " | " | " | " | 5.2 - 6.3 | 1 |

1) Vor der Titration traten beim Neutralisieren der Stammlösung von $(AMI)(HCl)_2$ Schwierigkeiten auf. Es wurde deshalb folgendes Verfahren angewandt: Der Ligand und $Cu^{2+}$ wurden zu einer Stammlösung vereinigt und diese Lösung auf ca. pH 5.3 gestellt, was einer ungefähr vollständigen Neutralisation der bei der Komplexbildung freiwerdenden Protonen entspricht. Dieser pH-Wert wurde durch Titration der nicht neutralisierten Stammlösung gefunden.

2) $AMPH_2$ eingewogen und Stammlösung vollständig neutralisiert.

Unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel erhält man den Wert:

$$\log \beta^{Cu}_{Cu(N\text{-}L)(O\text{-}L)} = 12.26 \pm 0.02$$

und daraus nach Gleichung [20],(S.15)

$$\log K^{Cu(N\text{-}L)}_{Cu(N\text{-}L)(O\text{-}L)} = 3.04$$

6.332.5 Adenosinmonophosphat-$Cu^{2+}$-Aethylendiamin:

6.332.51 $pK^{H}_{H_2L}$:

( I = 0.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 10% Dioxan/$H_2O$ )

Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | titr. mit NaOH | $[HClO_4]_t$ | $[En]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.1 N | $3.7 \cdot 10^{-3}$ | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | 6.5 - 7.8 | 1 |
| 2 | 0.1 N | " | $9.0 \cdot 10^{-4}$ | 6.5 - 7.8 | 1 |
| 3[1)] | 0.02 N | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | $1.7 \cdot 10^{-4}$ | 6.6 - 7.6 | 1 |
| 4 | 0.05 N | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | $7.2 \cdot 10^{-4}$ | 6.5 - 7.6 | 2 |
| 5 | 0.05 N | " | " | 6.5 - 7.6 | 2 |
| 6 | 0.05 N | " | " | 6.5 - 7.6 | 3 |

1) Volumen der Messlösung: 50 ml

$$pK^{H}_{H_2L} = 7.08 \pm 0.01$$

6.332.52 $pK^{H}_{HL}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: o.o5 N NaOH

Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[En]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $1.5 \cdot 1o^{-3}$ | $7.2 \cdot 1o^{-4}$ | 9.2 - 1o.1 | 3 |
| 2 | " | " | 9.3 - 1o.1 | 2 |
| 3 | " | " | 9.1 - 1o.1 | 2 |

$$pK^{H}_{HL} = 9.95 \pm o.o1$$

6.332.53 $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Verhältnis $[Cu^{2+}]_t/[En]_t$ | $[HClO_4]_t$ | $[En]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet |
|---|---|---|---|---|
| 1 : 2 | $3.7 \cdot 1o^{-3}$ | $9.3 \cdot 1o^{-4}$ | $4.6 \cdot 1o^{-4}$ | 3.8 - 6.2 |
| 1 : 3 | " | $1.4 \cdot 1o^{-3}$ | " | 3.8 - 6.3 |
| 1 : 4 | " | $1.9 \cdot 1o^{-3}$ | " | 4.4 - 6.3 |

Auswertung:

| Verhältnis $[Cu^{2+}]_t/[En]_t$ | $\bar{n}$ | pL | |
|---|---|---|---|
| 1 : 2 | o.5 | 1o.66 | |
| 1 : 3 | o.5 | 1o.68 | |
| 1 : 4 | o.5 | 1o.58 | |
| Mittelwert: | | 1o.64 | $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 1o.59$ |
| 1 : 2 | 1.5 | 9.16 | |
| 1 : 3 | 1.5 | 9.22 | |
| 1 : 4 | 1.5 | 9.12 | |
| Mittelwert: | | 9.17 | $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)_2} = 9.22$ |

6.332.54 $\log K^{Cu}_{Cu(N-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: o.1 N NaOH. Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[En]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $3.6 \cdot 1o^{-3}$ | $1.2 \cdot 1o^{-3}$ | $1.2 \cdot 1o^{-3}$ | 4.2 - 5.3 | 1 |
| 2 | " | " | " | 4.2 - 5.2 | 2 |
| 3 | " | " | " | 4.3 - 5.3 | 1 |
| 4 | " | " | " | 4.2 - 5.4 | 1 |

$$\log K^{Cu}_{Cu(N-L)} = 1o.65 \pm o.o1$$

6.332.55 $\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)}$ und $\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Titrationsmittel: o.1 N NaOH

Volumen der Messlösung: 25 ml

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[En]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | $[AMP]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $3.6 \cdot 1o^{-3}$ | $1.2 \cdot 1o^{-3}$ | $1.2 \cdot 1o^{-3}$ | $3.6 \cdot 1o^{-3}$ | 5.7 - 6.3 | 1 |
| 2 | " | " | " | " | 5.3 - 6.o | 2 |
| 3 | " | " | " | " | 5.6 - 6.2 | 1 |
| 4 | " | $9.o \cdot 1o^{-4}$ | $9.o \cdot 1o^{-4}$ | " | 5.6 - 6.3 | 1 |
| 5 | " | " | " | " | 5.4 - 6.1 | 1 |

Unter Berücksichtigung aller möglichen Partikel erhält man den Wert:

$$\log \beta^{Cu}_{Cu(N-L)(O-L)} = 13.59 \pm o.o2$$

und daraus nach der Gleichung [2o],(S.15)

$$\log K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)} = 2.95$$

## 6.332.6 Adenosinmonophosphat:

### 6.332.61 $pK^{H}_{H_2L}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Volumen der Messlösungen 1 und 2: 15 ml
Titrationsmittel in den Versuchen 1 und 2: o.o2 N NaOH
Volumen der Messlösungen 3 und 4: 5o ml
Titrationsmittel in den Versuchen 3 und 4: o.1o N NaOH

| Vers. No. | $[HClO_4]_t$ | $[AMPH_2]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | $6.67 \cdot 10^{-4}$ | 3.3 - 4.4 | 2 |
| 2 | " | " | 3.4 - 4.5 | 2 |
| 3 | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 3.3 - 4.3 | 3 |
| 4 | " | " | 3.3 - 4.4 | 2 |

$$pK^{H}_{H_2L} = 3.71 \pm 0.01$$

### 6.332.62 $pK^{H}_{HL}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

| Vers. No. | Vol. | [NaOH] N | $[HClO_4]_t$ | $[AMPH^-]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5o | o.o5 | $7.5 \cdot 10^{-4}$ | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | 5.9 - 7.o | 3 |
| 2 | 5o | o.o2 | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 6.o - 7.o | 1 |
| 3 | 5o | o.o2 | " | " | 6.o - 7.1 | 2 |

Fortsetzung von S.82:

| Vers. No. | Vol. ml | [NaOH] N | $[HClO_4]_t$ | $[AMPH^-]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 5o | o.o2 | $3.5 \cdot 1o^{-4}$ | $2.o \cdot 1o^{-4}$ | 6.o - 7.o | 2 |
| 5 | 25 | o.1 | $3.6 \cdot 1o^{-3}$ | $3.7 \cdot 1o^{-3}$ | 5.9 - 7.1 | 2 |
| 6 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.o | 1 |
| 7 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.o | 1 |
| 8 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.o | 1 |
| 9 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.o | 1 |
| 1o | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.1 | 1 |
| 11 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.1 | 1 |
| 12 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.1 | 1 |
| 13 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.2 | 1 |
| 14 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.o | 1 |
| 15 | 25 | o.1 | " | " | 5.8 - 7.1 | 1 |
| 16 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 7.o | 2 |
| 17 | 25 | o.1 | " | " | 5.9 - 6.9 | 2 |
| 18 | 5o | o.o2 | $3.5 \cdot 1o^{-4}$ | $2.o \cdot 1o^{-4}$ | 6.o - 7.1 | 1 |
| 19 | 5o | o.o2 | " | " | 6.o - 7.2 | 1 |
| 2o | 5o | o.o2 | " | " | 6.o - 7.1 | 2 |
| 21 | 5o | o.o2 | " | " | 6.o - 7.2 | 2 |
| 22 | 5o | o.o2 | $3.o \cdot 1o^{-4}$ | " | 5.9 - 7.o | 2 |
| 23 | 5o | o.o2 | " | " | 5.9 - 7.1 | 2 |

$$pK^{H}_{HL} = 6.48 \pm o.o1$$

6.332.63 $\log K^{Cu}_{Cu(AMP)}$:

( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C; 1o% Dioxan/$H_2O$ )

Volumen der Messlösung: 5o ml

| Vers. No. | [NaOH] N | $[HClO_4]_t$ | $[AMP]_t$ | $[Cu^{2+}]_t$ | pH-Bereich ausgewertet | Anzahl Titrat. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | o.o5 | $7.5 \cdot 10^{-4}$ | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | 4.45-4.9o | 1 |
| 2 | o.o2 | $3.0 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | 4.6o-5.1o | 1 |
| 3 | o.1 | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | $8.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | 4.2o-4.7o | 2 |

$$\log K^{Cu}_{Cu(AMP)} = 3.39 \pm o.o1$$

## 7 Literaturverzeichnis

(1) A.S. Mildvan, M. Cohn, J.Biol.Chem. 241 (1966) 1178

(2) A.S. Mildvan, J.S. Leigh, M. Cohn, Biochemistry 6 (1967) 1805

(3) G.L. Eichhorn, P. Clark, E. Tarien, J.Biol.Chem. 244 (1969) 937

(4) G.N. Rao, N.C. Li, Canad.J.Chem. 44 (1966) 1637

(5) S. Fronaeus, Acta Chem.Scand. 4 (1950) 72

(6) B.W. Bailey, R.M. Dagnall, T.S. West, Talanta 13 (1966) 753

(7) B.W. Bailey, R.M. Dagnall, T.S. West, ibid. 13 (1966) 1661

(8) R.M. Dagnall, M.T. El-Ghamry, T.S. West, ibid. 13 (1966) 1667

(9) E.I. Zubkova, A.V. Koornienko, cf. Chem.Abstr. 71 (1969) 64564 K

(10) W.C. Butts, C.V. Banks, Analytical Chem. 42 (1970) 133

(11) T. Wagner-Jauregg, B.E. Hackley Jr., T.A. Lies, O.O. Owens, R. Proper, J.Amer.Chem.Soc. 77 (1955) 922

(12) H. Sigel, Chimia 21 (1967) 489

(13) H. Sigel, K. Becker, D.B. McCormick, Biochimica et Biophysica Acta 148 (1967) 655

(14) S. Kida, Bull.Chem.Soc. Japan 29 (1956) 805

(15) "Stability Constants of Metal-Ion Complexes" London 1964, Special Publication 17

(16) P.R. Huber, R. Griesser, B. Prijs, H. Sigel, Europ.J.Biochem. 1o (1969) 238

(17) T.R. Bhat, D. Radhamma, J. Shankar, J.Inorg.Nucl. Chem. 27 (1965) 2641

(18) R. Griesser, H. Sigel, Inorg.Chem. im Druck

(19) R. De Witt, J.I. Watters, J.Amer.Chem.Soc. 76 (1954) 3810

(2o) H. Sigel, R. Griesser, Helv.Chim.Acta 5o (1967) 1842

(21) S.G. Schulman, H. Gershon, J.Inorg.Nucl.Chem. 31 (1969) 2467

(22) G.A. L'Heureux, A.E. Martell, J.Inorg.Nucl. Chem. 28 (1966) 481

(23) W.B. Schaap, D.L. McMasters, J.Amer.Chem.Soc. 83 (1961) 4699

(24) G. Anderegg, Helv,Chim.Acta 46 (1963) 2397

(25) W.J. Eilbeck, F. Holmes, G.G. Phillips, A.E. Underhill, J.Chem.Soc. (A) (1967) 1161

(26) D.D. Perrin, Nature 182 (1958) 741

(27) C.A. Tyson, A.E. Martell, J.Amer.Chem.Soc. 9o (1968) 3379

(28) D.D. Perrin, V.S. Sharma, J.Chem.Soc. (A) (1967) 724

(29) W.J. Eilbeck, F. Holmes, T.W. Thomas, ibid. (1969) 113

(3o) F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Anorganische Chemie" Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967

(31) A.E. Martell, M. Calvin,"Die Chemie der Metall-Chelat-Verbindungen" Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1958

(32) S.G. Schulman, W.P. Kilroy, H. Gershon, J.Phys. Chem. 72 (1968) 3372

(33) R. Näsänen, M. Koskinen, Suomen Kemistilehti B 4o (1967) 1o8

(34) D.L. Leussing, D.C. Shultz, J.Amer.Chem.Soc. 86 (1964) 4846

(35) D. Hopgood, D.L. Leussing, ibid. 91 (1969) 374o

(36) D.L. Leussing, K.S. Bai, Analytical Chem. 4o (1968) 575

(37) J. Bjerrum, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase & Son, Copenhagen (1941)

(37a) H.L. Schläfer, Komplexbildung in Lösung, Springer, Berlin (1961)

(38) R. Näsänen, M. Koskinen, Suomen Kemistilehti B 4o (1967) 23

(39) O.T. Zajicek, J.Chem.Educ. 42 (1965) 622

(4o) G.R. Clemo, T. Holmes, G.C. Leitch, J.Chem.Soc. (1938) 753

(41) J.R. Totter, W.J. Darby, "Organic Synthesis" XXIV (1944) 46o

(42) F.L. Pyman, J.Chem.Soc. 1o9 (1916) 186

(43) W. Hubball, F.L. Pyman, ibid. (1928) 21

(44) R.H. Linnel, A. Kaczmarczyk, J.Phys.Chem. 65 (1961) 1196

## 8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Eigenschaften von ternären Kupfer(II)-Komplexen mit zwei verschiedenen organischen Liganden, wobei der eine dieser Liganden N, der andere O als Donatoratome aufweist. Es wird der Einfluss der Struktur des N-Liganden auf die Stabilität dieser Komplexe untersucht.
Dieser Einfluss konnte nachgewiesen werden, indem der "π-Elektronen-Gehalt" des N-Liganden von "extrem aromatisch" zu "extrem aliphatisch" variiert wurde. Mittels potentiometrischer Titration ( I = o.1 ($NaClO_4$); T = 25°C) wurden die Stabilitätskonstanten der ternären N-Ligand-$Cu^{2+}$-O-Ligand-Komplexe mit 2,2'-Bipyridin, 4-(2'-Pyridyl)-imidazol, α-Picolylamin, 4-Aminomethylimidazol und Aethylendiamin als N-Liganden bestimmt. Als O-Liganden dienten dabei Brenzkatechinat und das biochemisch wichtige Adenosin-5'-monophosphat.
Es ergaben sich so zwei Serien von ternären Komplexen, die anhand von zwei Konstanten charakterisiert wurden. Die Konstante $\Delta \log K$ kann aus der Differenz der Stabilitätskonstanten des ternären Komplexes, $K^{Cu(N-L)}_{Cu(N-L)(O-L)}$, und derjenigen des binären $Cu^{2+}$-O-Ligand-Komplexes, $K^{Cu}_{Cu(O-L)}$, erhalten werden. Ihre Werte bewegen sich für die untersuchten ternären Systeme zwischen ca. + o.5 und - o.8 logarithmischen Einheiten, was bedeutet, dass der O-Ligand z.T. mit $Cu^{2+}$-N-Ligand-Komplexen stabilere Komplexe bildet, als mit dem

freien $Cu^{2+}$-Ion.
Die Konstante X ist eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung von ternären Komplexen. Sie erhält im rein statistischen Fall den Wert 4 (log X = o.6). Die von uns gefundenen Werte sind durchwegs um 2 bis 5.5 logarithmische Einheiten grösser, d.h. die untersuchten ternären Komplexe weisen eine grössere Stabilität als erwartet auf.
Für beide Reihen von ternären Komplexen, sowohl diejenigen mit Brenzkatechinat als auch diejenigen mit Adenosinmonophosphat als O-Liganden konnte eine Abhängigkeit der Stabilität des ternären Komplexes vom aromatischen Charakter des N-Liganden gefunden werden, d.h. die Stabilität nimmt ab in der Reihe Bipyridin > Pyridylimidazol > Picolylamin > Aminomethylimidazol > Aethylendiamin . Der zuerst koordinierende Ligand nimmt somit Einfluss auf die koordinativen Eigenschaften des Metallions und steuert dadurch die Koordination des zweiten zu koordinierenden Liganden.

## Curriculum Vitae

Ich, Peter Huber, wurde als Bürger der Stadt Basel am 4.Januar 1943 in Flurlingen (Kt.Zürich) geboren und besuchte dort von 1949 bis 1955 die Primarschule, darauf bis 1957 die Sekundarschule in Feuerthalen (Kt.Zürich).
Im Jahre 1957 wechselte ich über an die Kantonsschule Schaffhausen. Im Herbst 1962 bestand ich die Matura (Typus B) und immatrikulierte mich darauf an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, mit Chemie als Hauptfach.
In den folgenden Jahren bestand ich die verschiedenen Prüfungen:

- 1964 das erste Vordiplom-Examen mit Mathematik, anorganischer und organischer Chemie.
- ebenfalls in diesem Jahr bestand ich das Hausexamen des anorganisch-chemischen Instituts.
- 1965 das zweite Vordiplom-Examen mit Physik im Hauptfach und Zoologie im Nebenfach.
- 1967 das Färberei-Examen
- 1967 das Diplom-Examen in anorganischer, organischer und physikalischer Chemie.

Im Herbst des Jahres 1967 begann ich meine Doktorarbeit. Im März 197o verlobte ich mich mit Fräulein Ursula Vögeli aus Hägendorf (Kt.Solothurn).

Meine Dissertation entstand unter Anleitung von Herrn PD Dr. H. Sigel. Während seiner einjährigen Abwesenheit in den USA war mir Herr Dr. R. Griesser ein

ausgezeichneter Betreuer und Mentor. Herrn Dr. B. Prijs, der mir bei der Abfassung dieser Arbeit stets hilfreich zur Seite stand, möchte ich auch an dieser Stelle erwähnen.
Diesen drei Herren danke ich recht herzlich für das Interesse, das sie mir und meiner Arbeit entgegengebracht haben.

Meinen Eltern, die mir diese Ausbildung ermöglichten, gilt an dieser Stelle mein herzlicher Dank.
Weiter darf ich aber dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für seine Unterstützung während eines Teils meiner Dissertation danken.

Ferner danke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meines Studiums besuchte:
R. Bächtold, M. Brenner, P. Buchner, H. Erlenmeyer , S. Fallab, J. Gantner, C. Grob, P. Huber, Th. Kaden, P. Leepin, E. Miescher, H. Nüesch, A. Portmann, B. Prijs, T. Reichstein, P. Scherrer, P. Schiess, H.G. Seiler, M. Stähelin, C. Tamm, M. Thürkauf, R. Wizinger.